

5.06 (498) B1c

FOR THE PEOPLE
FOR EDUCATION
FOR SCIENCE

LIBRARY
OF
THE AMERICAN MUSEUM
OF
NATURAL HISTORY

Bound at
A.M.N.H.
1937

PREȘEDINTE DE ONOARE

M. S. REGELE CAROL I.

MEMBRII DE ONOARE

- ANDRUSSOW NICOLAE**, Dr. Professeur à l'Université, Kiev. (Élu le 8 Mars 1910).
BERTRARD GARRIEL, Professeur à la Sorbonne, Rue de Sévres 102 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
BAEYER, Dr. A. von, Geheim-Rath, Professeur à l'Université, Arcis-Strasse 1, München. (Élu le 15 Mars 1891).
BLANCHARD, Dr. R. Professeur à la Faculté de Médecine, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
CROOKES, W. O. M. 7, Kensington Park Gardens, Londres W. (Élu le 5 Avril 1897).
DEBOVE, Dr. Professeur, Membre de l'Acad. de Med., Rue la Boétie 53 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
DUPARC LOUIS, Professeur à l'Université, École de Chimie, Genève (Élu le 8 Mars 1910).
ENGLER, Dr. C. Professeur à l'Université de Karlsruhe. (Élu le 17 Novembre 1909).
FISCHER, Dr. EMIL, Geheim-Rath, Professeur à l'Université de Berlin. (Élu le 17 Novembre 1908).
GLEY EUGENIU, Dr. Professeur au Collège de France ; Rue Monsieur le Prince 14 Paris ; (Élu le 8 Mars 1910).
GUYE PHILIP, Dr. Professeur à l'Université, École de Chimie, Genève. (Élu le 8 Mars 1910).
HAECKEL, Dr. E. Professeur à l'Université, Iena. (Élu le 5 Avril 1900).
HALLER A. Professeur de chimie organique à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
HÉNEQUI FELIX, Professeur au Collège de France, Rue Thénard 9 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
HAUG EMILE, Professeur de Géologie à la Sorbonne, Rue de Condé 14 Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
LE CHATELIER HENRI, Professeur à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
LIPPMANN, G. Professeur à la Sorbonne, Membre de l'Institut, Paris. (Élu le 5 Avril 1900).
LOSANITSCH, SIMA M. Professeur à l'École royale supérieure, Belgrade. (Élu le 5 Avril 1899).
PATERNO, Dr. E. Professeur à l'Institut chimique de l'Université, Rome. (Élu le 15 Mars 1891).
PETROVICI, Dr. M. Mathématicien, Belgrade. (Élu le 30 Juin 1908).
PICARD, EMILE, Professeur, Membre de l'Institut, Rue Joseph Bara 2. Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
RAMSAY, Dr. W., Professeur à University-College, Gower-Street, London. (Élu le 5 Avril 1899).
SUESS, Dr. ED. Professeur à l'Université, Président de l'Académie des Sciences, Afrikanergasse, Vienne. (Élu le 5 Avril 1900).
SCHIFF, Dr. Ugo, Professore di Chimica Generale nel R^o. Istituto di Studii superiori in Firenze. (Élu le 4 febbraio 1904).
TSCHERMAK, Dr. Geh.-Hofrath, Professeur à l'Université de Vienne. Grün-Anastasius-Gasse 60. (Élu le 15 Juillet 1901).
TECLU N, Dr. Professeur, Wiener Handels Academie, Wien. (Élu le 27 Sept. 1909).
WEINSCHENK Dr. ERNEST, Professeur à la faculté des Sciences, München. (Élu le 29 Avril 1913).
-

MEMBRII DE ONOARE AI SOCIETĂȚII DECEDAȚI

MEMBRES D'HONNEUR DÉFUNTS DE LA SOCIÉTÉ

BÉCHAMP, A. Professeur émérite, Docteur en médecine et ès-sciences physiques. Paris. (Élu le 5 Avril 1894).

BERTHELOT, M. Sénateur, Professeur au Collège de France, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

CANNIZZARO, S. Senatore del Regno, Professore, Direttore del Instituto Chimico della R. Università. Roma. (Élu le 15 Mars 1891).

FRIEDEL, CH. Professeur à la Faculté des Sciences, Membre de l'Institut. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

GRIFFITHS, Dr. A. B. Professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brixton-London. (Élu le 5 Avril 1899).

HENRY, Dr. L. Professeur à l'Université, 2 Rue du Manège, Louvain. (Élu le 5 Avril 1899).

HOFMANN, Aug. Wilh. von. Professor. Berlin. (Élu 15 Mars 1891).

KEKULE, A. F. Geh.-Reg.-Rath und Professor. Bonn. (Élu le 25 Nov. 1891).

MENDELEJEFF, Dr. D. Professeur à l'Université de Pétersbourg. (Élu le 5 Avril 1899).

MUNIER-CHALMAS. Professeur à la Sorbonne. Paris. (Élu le 5 Avril 1900).

MASCART, (E). Directeur du Bureau Central Météorologique de France, Professeur au Collège de France. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

UHLIG VICTOR, Dr. Professeur à l'Université, Wien. (Élu le 8 Mars 1910).

related ok
m.w
one

LIBRARY
OF THE
AMERICAN MUSEUM
OF NATURAL HISTORY
December

ANUL XXIII.

IANUARIE—APRILIE 1914

No. 1 și 2.

1-6

BULETINUL
SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

5,06 (498) B1

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ ROUMAINE DES SCIENCES

BUCAREST—ROUMANIE

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

APARE SUB DIRECȚIUNEA SECRETARULUI GENERAL ȘI A COMITETULUI DE REDACȚIE

EL CUPRINDE : PROCÉSELE-VERBALE ALE ȘEDINTELOR SOCIETĂȚII ȘI MEMORIILE PRESENTATE, CONFERINȚELE FĂCUTE ÎN SÎNUL SOCIETĂȚII, PRECUM ȘI DARI DE SEAMĂ RELATIVE LA LUCRĂRILE NOI FĂCUTE ÎN STRĂINĂTATE ; VA CONȚINE DE ASEMENEA BIOGRAFIA OAMENILOR ILUȘTRI ȘI LUCRĂRILE FĂCUTE DE ROMÂNI ÎN STRĂINĂTATE SAU PUBLICITATE ÎN STRĂINĂTATE DESPRE ROMÂNIA

PREȚUL ABONAMENTULUI ANUAL : 25 LEI ÎN ȚARA ȘI STRAINATATE

Prix de l'abonnement annuel : 25 Frs. pour le pays et pour l'étranger

BUCUREȘTI

IMPRIMERIA STATULUI

1914 -15

BULETINUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE BUCUREȘTI

ANUL XXIII-lea. IANUARIE—APRILIE 1914

No. 1 și 2.

ÜBER DIE ELEKTROSYNTHESEN IM VACUUM ¹⁾

(Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad)

VON

S. M. LOSANITSCH

Wenn die elektrische Entladung in einem Berthelot'schem Ozonrohr (*Elektrisor*) unter atmosphärischen Druck stattfindet, wie die Elektrosynthesen bis jetzt ausgeführt wurden, dann ist sie gewöhnlich aus zwei Arten von Strahlen zusammengesetzt. Sein Hauptteil ist still, aus kleinen, grünlichblauen, kalten, vibrierenden Kügelchen zusammengesetzt, welche nur im Dunkeln sichtbar sind. Ausserdem kommen in dieser stillen Entladung stellenweise grosse, gelbe, heisse Funken vor, welche auch bei Tageslicht sichtbar sind. Diese Funken kann man bei vielen Elektrosynthesen vermeiden, wenn der Abstand zwischen innerem und äusserem Rohr des Elektrisors hinreichend klein ist und wenn der eingelassene Strom durch ein Rheostat regulirt ist. Dieser Zustand kann aber nicht lange dauern, weil, sobald die Wände des Apparates mit kondensirtem Produkt belegt sind, die gelben Funken erscheinen werden. Es ist also nicht möglich, im Elektrisor für längere Zeit die gelben Funken zu vermeiden, wenn unter atmosphärischem Druck gearbeitet wird.

Diese zwei Arten elektrischer Entladung üben auf die Körper, welche dieser Einwirkung ausgesetzt sind, zwei verschiedene Reaktionen aus, und zwar: die stille Entladung ruft Elektrosynthesen

¹⁾ Glas, 89. 179.

hervor, welche Kondensationen oder Polymerisationen sind, und die gelben Funken rufen pyrogene Reaktionen hervor, welche der trockenen Destillation ähnlich sind. Ausserdem treten diese beiden Produkte, wenn sie flüchtig sind, weiter in diese Reaktionen ein, bis sie sich in unflüchtige Produkte verwandelt haben, womit sie sich der Einwirkung der elektrischen Entladung entzogen haben. Wenn also neben stiller Entladung auch gelbe Funken vorkommen, so sind die Produkte zweiartig, und für die Erforschung der Wirkung reiner stiller Entladung muss man die gelben Funken beseitigen. Dass die gelben Funken die pyrogenen Reaktionen hervorrufen, das kann man leicht beweisen, weil sich bei den Elektrosynthesen die Kohle an diejenigen Stellen scheidet, wo die gelben Funken durch den Reaktionsraum durchspringen.

Die gelben Funken kann man aus dem Reaktionsraum des Elektrisators leicht beseitigen, wenn man entweder den Strom im Induktor öfters unterbricht, wie es durch die Quecksilber-Turbine oder elektrolytischen Unterbrecher geschehen kann, oder wenn man den Elektrisator evacuirt. Da die genannten zwei Schnell-Unterbrecher für längere Arbeit nicht geeignet sind, so ist es besser im Vakuum zu arbeiten. Ausserdem hat der Vakuum noch den Vorteil, die Verflüchtigung der Elektrosynthesen ausgesetzten Körper zu erleichtern. Um elektrische Funken aus dem Elektrisator zu entfernen genügt es ein Vacuum von 200 bis 300 mm. zu erzeugen. Um aber die Verdunstung der Körper zu erleichtern und den Elektrisator vollständig mit Stiller Entladung auszufüllen, ist es besser in einem grösseren Vacuum zu arbeiten, wie er durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt werden kann.

Nebstehendes Bild zeigt, wie für die Arbeit im Vacuum bestimmte Elektrisatoren (*a, b, c*) eingerichtet sind. Dieselben stehen in den Glascylinder in verdünnter Schwefelsäure. Ihre Zuleitungsröhren sind mittels Dreischenkel-Rohr *p, p'* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, und ihre Ableitungsröhren *i, i, i* sind über Barometerhöhe verlängert und in Quecksilber eingetaucht, so dass sie als Manometer für das erzeugte Vacuum dienen. Die Elektrisatoren *a* und *b* dienen für die Arbeit mit Flüssigkeiten. Dieselben werden mit 20—30 cub. cm. Flüssigkeit beschickt, evacuirt und mit den Elektroden eines Induktors verbunden. Der elektrische Strom wird durch ein Rheostat so regulirt, dass der

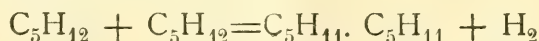
Induktor ruhig arbeitet und die Elekrisatoren durch den ganzen Reaktionsraum im Dunkeln regelmässig beleuchtet sind. Bis 200⁰ siedende Flüssigkeiten geben in diesem Vacuum soviel Dämpfe, dass sie direkt den Elektrosynthesen ausgesetzt werden können, und die Flüssigkeiten mit höheren Siedepunkt muss man erhitzen. Zu diesem Zweck sind die Glascylinder, wo die Elektrisatoren stehen, unten mit einem Bleirohr umwickelt, durch welches Wasserdampfstrom aus dem Kolben *n* geleitet werden kann. Der Elektrisator *c* ist für die Arbeit mit Gasen oder leichtflüchtigen Flüssigkeiten bestimmt. Durch das Rohr *o* wird das Gas aus einem Gasometer und leichtflüchtige Flüssigkeit aus einem Kondensationsrohr in den evacuirten Elektrisator langsam eingeleitet, womöglich mit der Geschwindigkeit, wie die elektrosynthetische Verdichtung stattfindet.

Die Elektrosynthesen finden sehr langsam statt. Ein Elekrisator kann nach einer Woche Arbeit nur 10—20 g. Rohprodukt geben. Ich habe versucht dieselbe durch öftere Stromunterbrechung zu beschleunigen; die Erwartung hat sich aber nicht erfüllt. Ich habe mit Hammer-, Quecksilber- und elektrolytischem Unterbrecher gearbeitet, wo die Unterbrechung zwischen 50 und 3000 in der Sekunde variirt, die Geschwindigkeit der Elektrosynthese ist aber dieselbe gewesen. Daraus geht hervor, dass die Unterbrechung des Stroms nicht die Ursache der Elektrosynthesen ist. Und wenn man die Übereinstimmung berücksichtigt, welche zwischen Elektrosynthesen und Photosynthesen herrscht, so kann man die Frage aufstellen: ob das grünlichblaue Licht der stillen Entladung nicht die Ursache der Elektrosynthesen ist; das heisst: ob die Elektrosynthesen nicht Photosynthesen sind. Über die Geschwindigkeit elektrosynthetischer Reaktionen bei einzelnen Körpern kann ich nur soviel sagen, das die verzweigten Kohlenwasserstoffe leichter in diese Reaktionen eintreten als die normalen und ungesättigten leichter als die gesättigten.

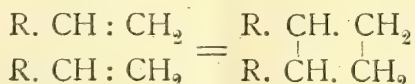
Die stille elektrische Entladung hat die Eigenschaft, organische Verbindungen, wenn diese der Strahlung ausgesetzt sind, zu kondensiren oder zu polymerisiren, indem sie zwei oder mehrere Moleküle dieser Körper untereinander vereinigt. Die gesättigten Verbindungen werden dabei unter teilweiser Wasserstoff-Abspaltung kondensirt, und die ungesättigten Verbindungen werden unter

teilweise mehrfachen Bindung- Unterbrechung polymerisirt, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Wenn die Anfangsprodukte dieser Reaktionen flüchtig sind, so treten sie weiter in diese Reaktionen ein, bis sie sich in unflüchtige Produkte verwandelt haben, womit sie aus der elektrischen Wirkungs- Sphäre ausgetreten sind. Die ungesättigten Verbindungen werden nur solange polymerisirt, bis sie mehrfache Bindungen haben, und wenn diese in Anspruch genommen sind, dann werden sich diese Produkte, wenn sie flüchtig sind, kondensiren.

Über die Konstitution electrosynthetischer Produkte kann man nur soviel sagen, dass es wahrscheinlich ist, dass die Kondensationen eine offene Kette bilden, zB.

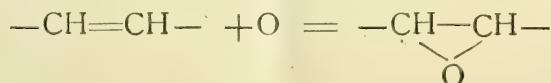


und die Polymerisationen ringsförmig vereinigt sind, zB.



Hier werde ich nur erwähnen, dass die Elemente mit wechselnder Valenz, wenn sie für sich oder in Verbindungen der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, in Verbindungen der höchsten Valenz übergehen. Auf diese Weise verwandeln sich Sauerstoff in Ozon, Schwefeldioxyd in Trioxyd, Stickstoffdioxyd in Tetroxyd usw.

Elektrosynthetische Produkte ungesättigter Kohlenwasserstoffe haben die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff anzuziehen, um in Verbindungen bestimmter Zusammensetzung überzugehen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Sauerstoff-Aufnahme durch die Doppel-Bindungen electrosynthetischer Produkte bedingt ist, zB.



Das aufgenommene Sauerstoff ist in der Analyse als Differenz bis hundert angegeben.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurden entweder frische Präparate verwendet, welche nur sehr wenig Sauerstoff enthalten konnten, oder es wurden zu diesem Zweck die Präparate im evacuirten Exsiccator aufbewahrt.

Hier werde ich elektrosynthetische Versuche angeben, welche im Vacuum ausgeführt sind, und von den früheren unter atmosphärischem Druck ausgeführten Versuchen, werde ich nur diejenigen anführen, welche im Vacuum wiederholt worden sind.

Der Zweck dieser meiner Arbeit ist es gewesen, durch Versuche zu erforschen, wie sich die organischen Verbindungen unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ändern. Durch die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen dieser Produkte wurde festgestellt: dass die Kondensationen und Polymerisationen Hauptprodukte dieser Reaktionen sind. Die weitere Klärung einzelner dieser Tatsachen verlangt eine specielle Studie.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Aus den Versuchen, welche ich mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgeführt habe, geht hervor, dass diese Verbindungen, wenn sie der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, sich unter teilweiser Wasserstoff-Abspaltung in polymolekulare Kondensationen verwandeln und dass die verzweigten Kohlenwasserstoffe leichter dieser Reaktion unterliegen als die normalen. Diese letzte Tatsache deutet darauf hin, dass diese Kondensationen der verzweigten Kohlenwasserstoffe durch die tertiären Kohlenstoff-Atome vermittelt sind. Ausserdem kondensiren die normalen Kohlenwasserstoffe sich hauptsächlich in die gesättigten Produkte und die verzweigten hauptsächlich in die ungesättigten.

Versuche mit Isopentan, C_5H_{12} oder $CH_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Nach seiner Zusammensetzung und seinem Molekulargewicht kann man das elektrosynthetische Produkt des Isopentans in drei Teile trennen, von denen ein Teil im Vacuum von 14 mm. bis 90^0 destilliert, der zweite zwischen 150 und 170^0 , und der dritte Teil als Rückstand im Destillierkolben bei der Temperatur des Bades von 260^0 zurückbleibt. Diese drei Teile sind folgende:

1. **Decan, $C_{10}H_{22}$ oder $C_5H_{11}.C_5H_{11}$.** Es ist eine farblose, riechende Flüssigkeit folgender Zusammensetzung:

	Analyse	Verhältniss	$C_{10}H_{22}$ verlangt
		C : H	
C . . .	82.3	84.4	84.5
H . . .	15.4	15.6	15.5
O . . .	2.3		

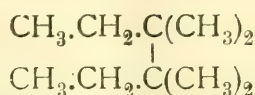
und die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte:

Subst. 0.367 g., Benzol 8.8 g., Δ 1.51⁰, M. 138

" " " 13.3 g., " 1.015⁰, " 133

$C_{10}H_{22}$ verlangt 142.

Dieses Decan ist ein Diisoamyl: $C_5H_{11}.C_5H_{11}$. Da aber die verzweigten Kohlenwasserstoffe reaktionsfähiger sind für die Elektrosynthesen als die normalen, so ist es wahrscheinlich, dass bei denselben die tertiären C-Atome die Kondensation vermittelt haben, und dass darnach dieses Decan folgende Konstitution hat:



2. *Dekatylen*, $C_{10}H_{20}$. Es ist eine farblose riechende Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

	Analyse	C : H	$C_{10}H_{20}$ verl.
C . . .	84.5	85.3	85.7
H . . .	14.6	14.7	14.3
O . . .	0.9		

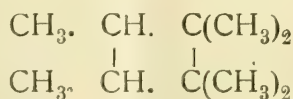
Sein Molekulargewicht ist folgendes:

Subst. 0.412 g., Benzol 8.8 g., Δ 1.575⁰, M. 148

" " " 13.3 g., " 1.075⁰, " 142

" " " $C_{10}H_{20}$ verlangt 140

Dieses Dekatylen hat denselben Siedepunkt wie das Diisoamyl, welches später erwähnt wird, so ist es wahrscheinlich, dass diese zwei Körper dieselbe Konstitution haben:



3. *Kondensation* $C_{45}H_{78}$. Es ist eine gelbbraune, weiche Masse folgender Zusammensetzung:

	Analyse	C : H	$C_{45}H_{78}$ verl.
C . . .	82.8	87.4	87.4
H . . .	12.2	12.6	12.6
O . . .	5.0		

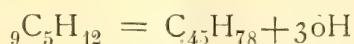
und sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.4052g., Benzol 8.8g., $\Delta 0.385^0$, M. 598

" " " 13.3g. " 0.245^0 , " 620

$C_{45}H_{78}$ verlangt 618

Diese Kondensation ist also folgende :



Versuche mit normalem Hexan, C_6H_{14} . Nach seiner Zusammensetzung und seinem Molekulargewicht kann man elektrosynthetisches Produkt des Hexan in drei Teile trennen, von denen ein Teil im Vacuum von 14 mm. bis 100^0 destilliert ; der zweite Teil destilliert zwischen 160 und 170^0 , und der dritte bleibt im Destillierkolben als Rückstand bei der Temperatur des Bades von 260^0 . Diese drei Teile sind folgende :

1. *Dodekan*, $C_{12}H_{26}$ oder $C_6H_{13} \cdot C_6H_{13}$. Es ist eine farblose, riechende Flüssigkeit folgender Zusammensetzung :

	Analysen		C : H		$C_{12}H_{26}$ verl.
C . . .	83.8	83.5	84.7	84.9	84.7
H . . .	15.1	14.8	15.3	15.1	15.3
O . . .	1.1	1.7			

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte :

Subst. 0.3958g., Benzol 8.8g., $\Delta 1.35^0$, M. 166

" " " 13.3g., " 0.925^0 , " 161

$C_{12}H_{26}$ verlangt 170

2. *Oktadekatylen*, $C_{18}H_{36}$ oder $(C_6H_{12})_3$. Es ist eine farblose, riechende Flüssigkeit folgender Zusammensetzung :

	Analysen		C : H		$C_{18}H_{36}$ verl.
C . . .	81.9	82.2	85.6	86.0	85.7
H . . .	13.8	13.3	14.4	14.0	14.3
O . . .	4.3	4.5			

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.432g., Benzol 8.8g., $\Delta 0.99^0$, M. 256

" " " 13.3g., " 0.67^0 , " 254

$C_{18}H_{36}$ verlangt 252

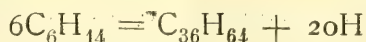
3. *Kondensation* $C_{36}H_{64}$. Es ist eine gelbbraune, weiche Masse von folgender Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	$C_{36}H_{64}$ verl.
C . . .	82.54	87.0	87.1
H . . .	12.34	13.0	12.9
O . . .	5.12		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.2882g., Benzol 13.3g., $\Delta 0.21^0$, M. 516
 $C_{36}H_{64}$ verlang 496

Diese Kondensation ist also folgende :



Versuche mit Schwefelkohlenstoff. ¹⁾ Wenn diese Flüssigkeit der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt ist, kondensirt sich an die Wände des Elektrisators eine braune glänzende, unlösliche und unschmelzbare feste Masse, welche bei der Analyse folgende Werte gegeben hat :

	Analyse.	$(CS_2)_n$ verl.
C	16.0	15.8
S	84.4	84.2

Es ist also eine Schwefelkohlenstoff-Polymerisation. Schon früher, als ich unter atmosphärischem Druck gearbeitet habe, habe ich diese interessante Reaktion festgestellt. Jetzt habe ich bestätigt, dass dieselbe im Vacuum auch in derselben Richtung verläuft.

Ebenso bildet sich wenn Schwefelkohlenstoff im Vacuum in der Atmosphäre von Wasserstoff (I) oder Schwefelwasserstoff (II) der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt ist, ein brauner, unlöslicher, fester Körper von der Zusammensetzung : $3CS_2.2H$.

	I	II	$H_2C_2S_6$ verl.
C	16.0	15.7	15.65
H	1.0	0.9	0.87
S	83.3	83.5	83.48

In ähnlicher Weise entsteht aus Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxyd $3CS_2.2CO$.

¹⁾ Berichte, 40. 4658 (1907).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe unterliegen der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ziemlich schnell, indem sich durch seine in Freiheit gesetzten mehrfachen Bindungen polymerisieren. Wenn aber bei dieser Polymerisation alle mehrfachen Bindungen in die Reaktion eingetreten sind und das Produkt flüchtig ist, dann tritt unter teilweiser Wasserstoff-Abspaltung eine Kondensation ein.

Versuche mit Äthylen, C_2H_4 . Sein elektrosynthetisches Produkt ist aus einem flüssigen und aus zwei festen Teilen zusammengesetzt. Durch Destillation im Vacuum kann man den flüssigen Teil von den festen Teilen trennen. Von diesen zwei festen Teilen ist einer im Aether löslich und der andere nicht, und auf diese Weise lassen sie sich durch Aether voneinander trennen. Diese drei Teile sind folgende:

1. *Flüssiger Teil, $C_{14}H_{26}$.* Derselbe ist eine dunkelgelbe, riechende Flüssigkeit, welche im Alkohol, Aether und Benzol löslich ist und im Vacuum von 14 mm. bei 100 bis 110° siedet. Drei verschiedene Präparate haben bei der Analyse folgende Werte gegeben:

C	80.50	82.45	73.04
H	12.61	12.96	11.61
O	6.89	4.59	15.35

	Verhältniss C : H			$C_{14}H_{26}$ verl.
C	86.5	86.4	86.3	86.6
H	13.5	13.6	13.7	13.4

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.2646g., Benzol 8.8g., Δ 0.775°, M. 194
 " " " 13.3g., " 0.54°, " 184
 $C_{14}H_{26}$ verlangt 194

2. *Fester, löslicher Teil, $(C_{16}H_{26})_9$.* Derselbe ist ein gelbbrauner, im Aether und Benzol löslicher Körper, im Alkohol löst er

sich nicht; schmilzt bei 105° . Seine Zusammensetzung ist folgende :

	Analyse	$(C_{16}H_{26})_9O_{16}$
C	77.83	77.9
H	10.40	10.6
O	11.77	11.5

	Verhältniss C : H	$(C_6H_{20})_9$ verl
C	88.2	88.1
H	11.8	11.9

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3634g., Benzol 8.8g., Δ 0.105 $^{\circ}$, M. 1966
 " " " 13.3g., " 0.075 $^{\circ}$, " 1832
 $(C_{16}H_{26})_9$ verlangt 1962

3. *Fester, unlöslicher Teil*, $(C_{16}H_{26})_n$. Es ist ein gelber, im Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Körper, welcher bei 110° schmilzt. Seine Zusammensetzung ist folgende :

	Analyse	$(C_{16}H_{26}O_9)_n$ verl.
C	53.40	53.9
H	7.15	7.2
O	39.45	39.8

	Verhältniss C : H	$(C_{16}H_{26})_n$ verl.
C	88.2	88.1
H	11.8	11.9

Versuche mit Isoamylen, $CH_3CH:C(CH_3)_2$. Elektrosynthetisches Produkt des Isoamylens kann man durch Destillation in drei Teile trennen, von denen ein Teil im Vacuum von 14 mm zwischen 70 und 80° destilliert, der zweite Teil destilliert zwischen 120 und 140° und der dritte Teil bleibt im Destillierkolben bei der Temperatur des Bades von 260° . Diese drei Teile sind folgende :

1. *Diisoamylen*, $C_{10}H_{20}$ oder $C_5H_{10}:C_5H_{10}$. Es ist eine far-

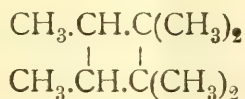
bloße, riechende Flüssigkeit, welche im Alkohol, Äther und Benzol löslich ist und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	C ₁₀ H ₂₀ verl.
C . . .	83.07	85.73	85.7
H . . .	13.83	14.27	14.3
O . . .	3.10		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.255g., Benzol 8.8g., Δ 0.985°, M 145
 " " " 13.3g., " 0.655°, " 146
 C₁₀H₂₀ verlangt 140

Da sich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung mit ihren Doppelbindungen polymerisiren, so ist die Konstitution des Diisoamylen folgende :



Diese Verbindung ist identisch mit dem angeführten Dekatylen, welches aus Isopentan gewonnen wurde. Ubrigens haben Isoamilen und Isopentan dieselbe Konstitution.

2. *Tetraisoamylen*, C₂₀H₄₀ oder (C₅H₁₀)₄. Es ist eine farblose riechende, im Alkohol wenig und im Äther leicht lösliche Flüssigkeit folgender Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	C ₂₀ H ₄₀ verl.
C . . .	79.1	85.7	85.7
H . . .	13.2	14.3	14.3
O . . .	7.7		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3497g., Benzol 8.8g., Δ 0.78°, M. 255
 " " " 13.3g., " 0.51°, " 258
 C₂₀H₄₀ verlangt 280

3. *Kondensirtes nonaisoamylen*, C₄₅H₇₆ oder (C₅H₁₀)₉ - 14H.

Es ist eine braungelbe, weiche, im Aether und Benzol lösliche Masse, welche folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	C ₄₅ H ₇₆ verl.
C . . .	82.21	87.7	87.67
H . . .	11.66	12.3	12.33
O . . .	6.13		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.1934g., Benzol 8.8g., Δ 0.17⁰, M. 646

" " " 13.3g., " 0.11⁰, " 661

C₄₅H₇₆ verlangt 616

Versuche mit Acetylen, C₂H₂. Wenn das Acetylen der stillen elektrischen Entladung im Vacuum ausgesetzt ist, verwandelt es sich in eine gelbbraune, feste, unlösliche Masse, welche einen brenzlichen Geruch hat und sich etwas über 100⁰ explosiv zersetzt. Sonst ist dieser Körper sehr beständig, sogar in heisser rauchender Salpetersäure löst er sich nicht. Dieser Körper hat in hohem Grade die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff anzuziehen, wobei etwas Ozon entsteht. Deswegen ist dieser Körper imstande, das Iod aus Kaliumjodid zu befreien und auf die photographische Platte eine reducirende (entwickelnde) Wirkung auszuüben. Wenn dieser Körper mit Sauerstoff gesättigt ist, dann kann er nicht auf Kaliumjodid und auf die photographische Platte einwirken. Wenn dieser Körper mit Sauerstoff gesättigt war, hat er bei der Analyse folgende Zahlen gegeben :

	Analyse	C ₅₀ H ₅₀ O ₁₆ verl.
C	65.97	66.22
H	5.69	5.52
O	28.34	28.26

	Verhältniss C : H	(C ₂ H ₂) n verl.
C	92.1	92.3
H	7.9	7.7

Unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung hat sich das Acetylen also polymerisirt. Das Präparat enthielt an ersten Tag 1.24 p Ct. Sauerstoff, und nach neun Monaten 28.34 p Ct.

Venn das Acetylen unter atmosphärischem Druck der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt ist, wo auch gelbe Funken vorhanden sind, dann tritt es in zwei Arten von Reaktionen ein, und zwar: durch die stille Entladung wird es polymerisirt, und durch die gelben Funken wird es in Kohlenstoff und Wasserstoff zer-
setzt. Die gebildete Kohle bleibt im polymerisirten Produkte beigemängt, deswegen enthält derselbe mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als das Acetylen. Und der gebildete Wasserstoff vereinigt sich mit Acetylen zu einer weichen löslichen Masse, welche weniger Kohlenstoff und mehr Wasserstoff als das Acetylen enthält. Dass die gelben Funken aus Acetylen Kohle ausscheiden, das kann man mit Augen sehen; und dass sich das Acetylen unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung mit Wasserstoff vereinigen kann, habe ich durch Versuche bestätigt.

Versuche mit normalem Heptin, C_7H_{12} oder $CH_3(CH_2)_4C \equiv CH$. Elektrosynthetisches Produkt des Heptins ist aus drei Teilen zusammengesetzt, von denen ein Teil im Vacuum von 14mm. zwischen 100 und 120°, destilliert, der zweite Teil destilliert zwischen 160 und 180°, und der dritte Teil bleibt im Destillierkolben bei der Temperatur des Bades von 260°. Diese drei Teile sind folgende:

1. *Diheptin*, $C_{14}H_{24}$ oder $C_7H_{12}:C_7H_{12}$. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit vom folgender Zusammensetzung:

	Analyse	C : H	$C_{14}H_{24}$ verl.
C . . .	79.3	87.1	87.5
H . . .	11.8	12.9	12.5
O . . .	8.9		

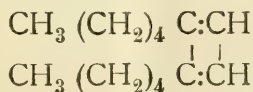
Sein Molekulargewicht ist folgendes:

Subst. 0.32 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.975°, M. 186

" " " 13.3 g., " 0.66° " 182

$C_{14}H_{24}$ verlangt 192.

Das Diheptin hat folgende Konstitution:



2. *Triheptin*, $C_{21}H_{36}$ oder $(C_7H_{12})_3$. Es ist dicke, riechende, im Aether und Benzol leicht lösliche Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

	Analyse	C : H	$C_{21}H_{36}$ verl.
C	80.60	87.4	87.5
H	11.66	12.6	12.5
O	7.74		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3718 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.795°, M. 266
 " " " 13.3 g., " 0.55°, " 253
 $C_{21}H_{36}$ verlangt 288.

3. *Undekaheptin*, $C_{77}H_{132}$ oder $(C_7H_{12})_{11}$. Es ist eine dunkelrothe, dicke Masse, welche im Aether und Benzol löslich ist, nicht aber im Alkohol. Seine Zusammensetzung ist folgende :

	Analyse	C : H	$C_{77}H_{132}$ verl.
C	85.60	87.86	87.5
H	11.83	12.14	12.5
O	2.57		

und sein Molekulargewicht folgendes :

Subst. 0.313 g., Benzol 13.3 g., Δ 0.11°, M. 1070
 $C_{77}H_{132}$ verlangt 1059.

Versuche mit normalem Oktan, C_8H_{18} oder $CH_3(CH_2)_5C \equiv CH$. Das elektrosynthetische Produkt des Oktins kann man in zwei Teile zerlegen, von denen einer flüchtig ist, der andere nicht. Diese Produkte sind folgende :

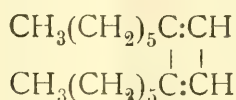
1. *Diocetin*, $C_{16}H_{28}$ oder $C_8H_{14} : C_8H_{14}$. Es ist eine farblose, riechende, im Aether, Benzol und Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum zwischen 155 und 160° siedet und welche folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$C_{16}H_{28}$ verl.
C	75.8	87.03	87.27
H	11.3	12.97	12.73
O	12.9		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.2383 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.545⁰, M. 248
 " " " 13.3 g., " 0.37⁰, " 242
 $C_{16}H_{28}$ verlangt 220.

Das Dioktin soll nach dem besagten folgende Konstitution haben :



2. *Nonaoktin*, $C_{72}H_{126}$ oder $(C_8H_{14})_9$. Es ist eine dunkelrothe, weiche Masse, welche im Aether und Benzol löslich ist, nicht aber im Alkohol und welche folgende Zusammensetzung hat :

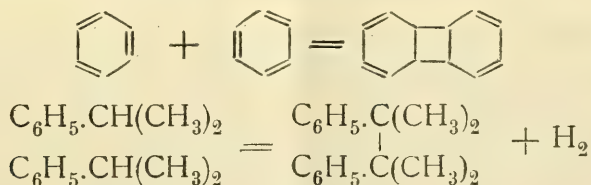
	Analyse	C : H	$C_{72}H_{126}$ verl.
C . . .	82.92	87.6	87.3
H . . .	11.71	22.4	12.7
O . . .	5.37		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3048 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.185⁰, M. 936
 $C_{72}H_{126}$ verlangt 990.

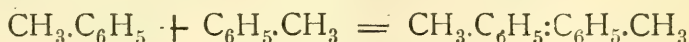
Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Wenn die aromatischen Kohlenwasserstoffe der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, können zweierlei Reactionen eintreten, je nachdem sie zwischen den Benzolkörnern oder zwischen ihren verzweigten Seitenketten stattfinden. In erstem Falle bilden sich polymerisirte und im zweiten kondensirte Produkte. Diese Reactionen verlaufen in folgender Weise :



Wenn aber die Seitenketten normal sind, welche nicht so leicht

in die elektrosynthetischen Reaktionen eintreten können, dann findet nur die Polymerysirung zwischen Benzolkörnern statt :



Nur Benzol macht eine Ausnahme von dieser Regel, weil er gleichzeitig polymerisirte und kondensirte Produkte bildet.

Alle diese aromatischen Polymerisationen und Kondensationen bestehen aus einem flüssigen, flüchtigen Teil, welcher bimolekular ist, und aus einem festen, harzigen, unflüchtigen Teil, welcher polymolekular ist. Durch Destillation im Vacuum kann man den flüssigen Teil vom festen Teile trennen. Und den festen Teil kann man von dem zurückgebliebenen flüssigen Teil trennen, wenn man denselben aus seinen aetherischer Lösung mit Alkohol fällt. Alle aromatischen elektrosynthetischen Produkte ziehen aus der Luft Sauerstoff an und die festen werden beim reiben elektrisch.

Versuche mit Benzol, C_6H_6 . Die elektrosynthetischen Produkte des Benzol sind folgende :

1. *Dibenzol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ oder $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_6\text{H}_6$. Es ist eine dicke, farblose, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14mm zwischen 135 und 137° siedet und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ verl.
C . . .	92.08	92.27	92.3
H . . .	7.72	7.73	7.7
O . . .	0.20		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.507 g., Benzol 8.8 g., Δ 1.77°, M. 163
 " " " 13.3 g., " 1.18°, " 162
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ verlangt 156.

2. *Diphenyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5$. Aus dem zuletzt überdestillierten Anteil des Dibenzol scheidet sich das Diphenyl als weisser krystallinischer Körper aus, dessen Identität durch den Schmelzpunkt und das Molekulargewicht festgestellt wurde. Dieser Körper schmilzt bei 68—69° (Diphenyl bei 69°) und hat ein Molekulargewicht von 146 (Diphenyl 154).

3. *Polymerisirtes Hydrobenzol*, $C_{72}H_{76}$ oder $(C_6H_6)_{12.4}$ H. Es ist ein gelbbrauner, im Aether und Benzol löslicher Körper und im Alkohol löst er sich nicht. Schmilzt bei 110^0 . Drei verschiedene Präparate haben bei der Analyse folgende Werte gegeben :

C	86.45	87.54	90.21
H	7.62	7.60	7.97
O	5.93	4.86	1.82

Verhältniss C : H			$C_{72}H_{76}$ verl.
C	91.9	91.94	91.88
H	8.1	8.06	8.12

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.353g., Benzol 8.8g., Δ 0.22⁰, M. 912
 " " " 13.3g., " 0.15⁰, " 885
 $C_{72}H_{76}$ verlangt 940

Dieses Hydroadditions-Produkt des Benzol ist ein Nebenprodukt, weil seine Entstehung durch Wasserstoff bedingt ist, welcher bei der Diphenyl-Bildung abgespalten ist.

4. *Lösliches polymerisirtes Benzol*, $(C_6H_6)_{90}$. Es ist ein gelbbrauner, im Benzol löslicher und im Aether und Alkohol unlöslicher Körper, welcher unschmelzbar ist und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$(C_6H_6)_{90}$ verl.
C	87.32	92.5	92.3
H	7.08	7.5	7.7
O	5.60		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.2792g., Benzol 8.8g., Δ 0.02⁰, M. 7100
 " " " 13.3g., " 0.015⁰, " 7000
 $(C_6H_6)_{90}$ verlangt 7020

5. *Unlösliches polymerisirtes Benzol*, $(C_6H_6)_n$. Es ist ein gel-

ber, unschmelzbarer, im Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Körper von folgender Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	(C ₆ H ₆) _n verl.
C . . .	87.30	92.2	92.3
H . . .	7.42	7.8	7.7
O . . .	5.28		

Versuche mit Toluol, C₇H₈. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende :

1. *Ditoluol*, C₁₄H₁₆ oder CH₃.C₆H₅:C₆H₅.CH₃. Es ist eine dicke, gelbe, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14 mm bei 140—150° siedet und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	(C ₇ H ₈) ₂ verl.
C . . .	87.91	91.05	91.3
H . . .	8.64	8.95	8.7
O . . .	3.45		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.449g., Benzol 8.8g., Δ 1.49°, M. 171
(C₇H₈)₂ verlangt 184

2. *Dodekatoluol*, (C₇H₈)₁₂. Es ist ein gelbbraunes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist, nicht aber im Alkohol ; es schmilzt bei 150° und hat folgende Zusammensetzung :

C . . .	86.77	88.95	88.22
H . . .	8.52	8.45	8.30
O . . .	4.71	2.60	3.48

	Verhältniss C : H		(C ₇ H ₈) ₁₂ verl.
C	91.1	91.3	91.4
H	8.9	8.7	8.6

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte :

Subst. 0.4698g., Benzol 8.8g., Δ 0.23°, M. 1160
" " " 13.3g., " 0.16°, " 1110
(C₇H₈)₁₂ verlangt 1104

Versuche mit Cumol, C₉H₁₂ oder C₆H₅.CH(CH₃)₂. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende :

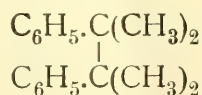
1. *Dicumyl*, $(C_9H_{11})_2$. Es ist eine gelbe, dike, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum vom 14 mm bei 162—165°, siedet und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$(C_9H_{11})_2$
C . . .	88.81	90.5	90.76
H . . .	9.33	9.5	9.24
O . . .	1.86		

Molekulargewichtsbestimmung :

Subst. 0.3882 g., Benzol 8.8 g., Δ 1.065°, M. 207
 " " " 13.3 g., " 0.72°, " 203
 $(C_9H_{11})_2$ verlangt 238.

Venn man berücksichtigt, dass die Benzolkörner unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung polymerisirt werden und die gesättigte verzweigten Seitenketten kondensirt, so ist die Konstitution des Dicumyls folgende :



2. *Hexacumyl*, $(C_9H_{11})_6$. Es ist ein gelbbraunes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Es schmilzt bei 95° und hat folgende Zusammensetzung :

	Analyse	$(C_9H_{11})_6 O_4$ verl.
C . . .	83.13	83.3
H . . .	8.51	8.5
C . . .	8.36	8.2
	Verhältniss C : H	$(C_9H_{11})_6$
C . . .	90.7	90.76
H . . .	9.3	9.24

Molekulargewichtsbestimmung :

Subst. 0.3626 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.26°, M. 792
 " " " 13.3 g., " 0.185°, " 737
 $(C_9H_{11})_6$ verlangt 714

Versuche mit Xylolen, C_8H_{10} oder $C_6H_4(CH_3)_2$. Drei Xylole geben folgende elektrosynthetische Produkte:

1. *Dixylole*, C_8H_{10} : C_8H_{10} , oder $(CH_3)_2.C_6H_4$: $C_6H_4(CH_3)_2$. Es sind dicke, gelbliche, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeiten, welche im Vacuum von 14 mm sieden: Ortho-Verbindung bei 160—170°, Meta-Verbindung bei 160—165° und Para-Verbindung bei 160—170°. Sie haben folgende Zusammensetzung:

	<u>o</u>	<u>m</u>	<u>p</u>
C . . .	89.36	89.69	88.46
H . . .	9.17	9.39	9.07
O . . .	1.47	0.92	2.47
	<u>Verhältniss C : H</u>		<u>(C_8H_{10})₂ verl.</u>
C . . .	90.7	90.5	90.7
H . . .	9.3	9.5	9.3
			9.4

Molekulargewichtsbestimmung:

Ortho, Subst.	0.304 g., Benzol	8.8 g., Δ	0.83°, M.	208
"	"	"	13.3 g., "	0.56°, " 205
Meta, Subst.	0.3786 g., Benzol	8.8 g., Δ	0.99°, M.	216
"	"	"	13.3 g., "	0.67°, " 211
Para, Subst.	0.363 g., Benzol	8.8 g., Δ	1.00°, M.	206
"	"	"	13.3 g., "	0.675°, " 202
			$(C_8H_{10})_2$ verlangt 212.	

2. *Polyxylole*, $(C_8H_{10})_n$. Es sind gelbbraune Harze, welche im Aether und Benzol löslich sind und im Alkohol nicht. Sie schmelzen: Ortho-Verbindung bei 110°, Meta-Verbindung bei 90° und Para-Verbindung bei 95°. Sie haben folgende Zusammensetzung:

	<u>o</u>	<u>m</u>	<u>p</u>
C . . .	87.53	85.42	87.67
H . . .	8.93	8.92	8.96
O . . .	3.54	5.66	3.37
	<u>Verhältniss C : H</u>		<u>(C_8H_{10})_n verl.</u>
C . . .	90.7	90.55	90.7
H . . .	9.3	9.45	9.3
			9.4

Molekulargewichtsbestimmung :

Ortho, Subst. 0.3832 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.225⁰, M. 967

" " " " 13.3 g., " 0.15⁰, " 960

C_8H_{10})₉ verlangt 954.

Meta, Subst. 0.363 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.245⁹, M. 842

" " " " 13.3 g., " 0.17⁰, " 803

$(C_8H_{10})_8$ verlangt 848.

Para, Subst. 0.3528 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.2⁰ M. 1002

$(C_8H_{10})_9$ verlangt 954.

Versuche mit Cimol, $C_{10}H_{14}$ oder p. $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \right. CH_2 \cdot CH_3$.

Seine elektrolytischen Produkte sind folgende :

1. *Dicimol*, $C_{10}H_{14} : C_{10}H_{14}$. Es ist eine gelbliche, dicke, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14mm bei 185—190⁰ siedet und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$C_{10}H_{14}$) ₂ verl.
C . . .	86.51	89.3	89.55
H . . .	10.39	10.7	10.45
O . . .	3.10		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3772 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.925⁰, M. 232

$(C_{10}H_{14})_2$ verlangt 268.

2. *Pentacimol*, $(C_{10}H_{14})_5$. Es ist ein gelbbraunes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Schmilzt bei 80⁰ und hat die Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	$(C_{10}H_{14})_5$ verl.
C . . .	83.36	89.45	89.55
H . . .	9.83	10.55	10.45
O . . .	6.81		

Sein Molekulargewicht ist folgendes :

Subst. 0.3642 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.28⁰, M. 739

" " " 13.3 g., " 0.19⁰, " 721

$(C_{10}H_{14})_5$ verlangt 670.

Versuche mit Mesitylen, C_9H_{12} oder $5C_6H_3(CH_3)_3$. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende :

1. *Dimesitylen*, C_2H_{12} : C_9H_{91} oder $(CH_3)_3C_6H_3 : C_6H_3(CH_3)_3$. Es ist eine gelbliche, dicke, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14mm bei 195—200° siedet und folgende Zusammensetzung hat :

	Analyse	C : H	$(C_9H_{12})_2$ verl.
C . . .	83.44	89.8	90
H . . .	9.46	10.2	10
O . . .	7.10		

Molekulargewichtsbestimmung :

Subst. 0.2636 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.625°, M. 220

" " " 13.3 g., " 0.425°, " 233

$(C_9H_{12})_2$ verlangt 240.

2. *Dodekamesitylen*, $(C_9H_{12})_{12}$. Es ist ein gelbbraunes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Schmilzt bei 160° und hat die Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	$(C_9H_{12})_{12}$ verl.
C . . .	86.38	90.3	90
H . . .	9.26	9.7	10
O . . .	4.36		

Molekulargewichtsbestimmung :

Subst. 0.371 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.135°, M. 1561

" " " 13.3 g., " 0.095°, " 1468

$(C_9H_{12})_{12}$ verlangt 1440.

Versuche mit Naphthalin, $C_{10}H_8$. Wenn im evacuirten und bis 50° erhitzten Elektrisator das Naphthalin der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt ist, schlägt sich an den Wänden des Apparats eine braune, glänzende, unlösliche und unschmelzbare feste Masse nieder, welche sogar von der heissen rauchenden Salpetersäure nicht angegriffen wird. Sie hat folgende Zusammensetzung :

	Analyse	C : H	$(C_{10}H_8)_n$ verl.
C . . .	86.34	93.9	93.75
H . . .	5.61	6.1	6.25
O . . .	8.05		

Bei der Elektrosynthese des Naphthalins findet also eine Polymerisation statt.

Terpene

Wenn die Terpene der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, entsteht ein Produkt, welches aus einem flüssigen und einem festen Teil zusammengesetzt ist. Den flüssigen Teil kann man durch Destillation im Vacuum von dem festen Teil trennen, und diesen kann man von dem zurückgebliebenen flüssigen Teil trennen, wenn er aus seiner aetherischen Lösung mit Alkohol niedergeschlagen wird. Diese flüssigen Produkte sind bimolekulare Polymerien und die festen sind polymolekulare Kondensationen (ausgenommen bei Pinen). Diese elektrosynthetischen Produkte ziehen den Sauerstoff aus der Luft an und die Harze werden beim reiben elektrisch.

Versuche mit Pinen, $C_{10}H_{16}$. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende:

1. *Dipinen*, $C_{10}H_{16}$: $C_{10}H_{16}$. Es ist gelbliche, dicke, riechende, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14 mm. bei $175-170^0$ siedet und folgende Zusammensetzung hat:

	Analyse	C: H.	$(C_{10}H_{16})_2$ verl.
C	82.74	88.3	88.24
H	10.96	11.7	11.76
O	6.30		

Sein Molekulargewicht ist folgendes:

Subst. 0.3358 g. Benzol 8.8 g., Δ 0.745⁰, M. 256

" " " " 13.3 " " 0.505⁰, " 250

$(C_{10}H_{16})_2$ verlangt 272.

2. *Heptapinen*, $(C_{10}H_{16})_7$ Es ist gelbes, bei 100^0 schmelzendes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	$(C_{10}H_{16})_7 O_7$ verl.
C	79.03	79.0
H	10.20	10.5
O	10.77	10.5

	Verhältniss C : H	(C ₁₀ H ₁₆) ₇ verl.
C	88.57	88.24
H	11.43	11.76

und Molekulargewicht folgendes:

Subst. 0.4787 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.275⁰, M 990
 " " " " 13.3 " " 0.185⁰, " 973
 (C₁₀H₁₆)₇ verlangt 952.

Versuche mit Camphen, C₁₀H₁₆. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende:

1. *Dicamphen*, C₁₀H₁₆:C₁₀H₁₆. Es ist gelbliche, dicke, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14 mm. bei 160—170⁰ siedet. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	C : H	(C ₁₀ H ₁₆) ₂ verl.
C	83.94	88.24	88.24
H	11.19	11.76	11.76
O	4.87		

und sein Molekulargewicht folgendes:

Subst. 0.3284 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.76⁰, M. 246
 " " " " 13.3 " " 0.51⁰ " 243
 (C₁₀H₁₆)₂ verlangt 272.

2. *Feste Kondensation* (C₁₀H₁₅)₈. Es ist gelbbraunes, bei 102⁰ schmelzendes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	C : H	(C ₁₀ H ₁₅) ₈ verl.
C	82.97	88.86	88.9
H	10.40	11.14	11.1
O	6.63		

und sein Molekulargewicht folgendes:

Subst. 0.3728 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.19⁰, M. 1114
 " " " " 13.3 " " 0.12⁰ " 1161
 (C₁₀H₁₅)₈ verlangt 1080.

Versuche mit Limonen, $C_{10}H_{16}$. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende:

1. *Dilimonen*, $C_{10}H_{16}$: $C_{10}H_{16}$. Es ist eine gelbliche, riechende, dicke, im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14 mm. bei 180 — 200° siedet. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	C: H	$(C_{10}H_{16})_2$ verl.
C	86.36	88.1	88.24
H	11.66	11.9	11.76
O	1.98		

und sein Molekulargewicht folgendes:

Subst. 0.358 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.80° M. 254
 " " " " 13.3 " " 0.54° " 249
 $(C_{10}H_{16})_2$ verlangt 272.

2. *Feste, lösliche Kondensation* $(C_{10}H_{15})_6$. Es ist gelbbraunes, bei 80° schmelzendes Harz, welches im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	C: H	$(C_{10}H_{15})_6$ verl.
C	86.97	88.7	88.9
H	10.06	11.3	11.1
O	1.97		

und sein Molekulargewicht folgendes:

Subst. 0.3642 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.255° L. 811
 $(C_{10}H_{15})_6$ verlangt 810.

3. *Feste, unlösliche Kondensation* $(C_{10}H_{15})_n$. Es ist ein gelber unschmelzbarer, in Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Körper von folgender Zusammensetzung:

	Analyse	C: H	$(C_{10}H_{15})_n$
C	82.71	88.6	88.9
H	10.65	11.4	11.1
O	6.64		

Versuche mit Menthen, $C_{10}H_{18}$. Seine elektrosynthetischen Produkte sind folgende:

1. *Dimenthen*, $C_{10}H_{18}$: $C_{10}H_{18}$. Es ist gelbliche, dicke, riechende,

im Alkohol, Aether und Benzol lösliche Flüssigkeit, welche im Vacuum von 14 mm. bei 165—170° siedet. Seine Zusammensetzung ist folgende:

	Analyse	C: H	(C ₁₀ H ₁₈) ₂ verl.
C	74.12	87.1	87.0
H	10.96	12.9	13.0
O	14.92		

und sein Molekulargewicht folgendes :

Subst. 0.3424 g., Benzol 8.8 g., Δ 0.76°, M. 256
(C₁₀H₁₈)₂ verlangt 276.

2. *Kondensation* (C₁₀H₁₇)_n. Es ist eine braune, weiche Masse, welche im Aether und Benzol löslich ist und im Alkohol nicht. Sie hat folgende Zusammensetzung:

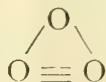
	Analyse	C: H	(C ₁₀ H ₁₇) _n verl.
C	80.27	87.9	87.6
H	11.08	12.1	12.4
O	8.65		

Zusammenfassung

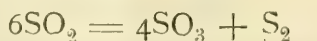
Aus allen bis jetzt ausgeführten Elektrosynthesen kann man über die Wirkung der stillen elektrischen Entladung folgende Sätze aufstellen:

1. Die stille elektrische Entladung hat die Eigenschaft, bei den Elementen die höchste Wertigkeit hervorzurufen. Unter dieser Einwirkung verwandeln sich:

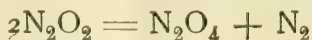
Gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon,



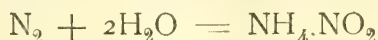
Schwefel-dioxyd intrioxyd,



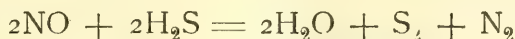
Stickstoff-dioxyd intetroxyd,



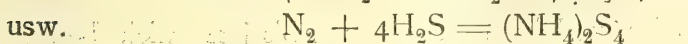
Stickstoff und Wasser in Ammoniumnitrit,



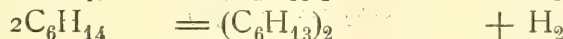
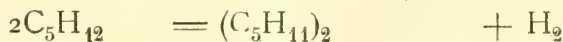
Sickstoff-dioxyd und Schwefelwasserstoff in Ammonium-polysulfid,



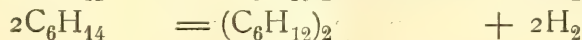
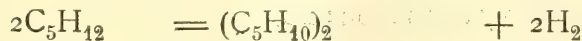
usw.



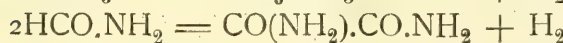
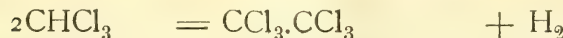
2. Die gesättigten organischen Verbindungen kondensiren sich bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unter teilweiser Wasserstoff-Abspaltung, indem sie zuerst in die bimolekularen Kondensationen übergehen:



oder

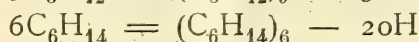
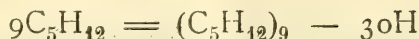


oder



usw.

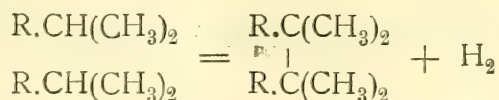
Diese Produkte aber kondensiren sich, wenn sie flüchtig sind, unter Wasserstoff-Abspaltung weiter, bis sie unflüchtig geworden sind und sich dadurch ausser der Sphäre elektrischen Wirkung entzogen haben, zB.



Die normalen gesättigten kohlenwasserstoffe verwandeln sich dabei grösstenteils in die gesättigten Kondensationen, und die verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffe gehen grösstenteils in die ungesättigten Kondensationen über.

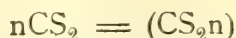
Die normalen gesättigten Kohlenwasserstoffe treten langsamer in die elektrosynthetischen Reaktionen ein als die gesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffe. Daraus folgt, dass bei den werzweigten Kohlenwasserstoffen das tertiäre Kohlenstoff-Atom

in die Reaktion eintritt und dass diese Reaktion in folgender Weise stattfindet :

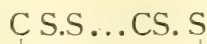


Wie die elektrosynthetischen Reaktionen bei den normalen Kohlenwasserstoffen verlaufen, kann man bis jetzt nicht beantworten.

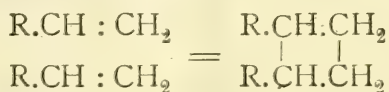
Es giebt aber gesättigte Verbindungen, welche sich durch die stille elektrische Entladung nur polymerisiren, ohne etwas auszuscheiden. Das ist der Fall bei Schwefelkohlenstoff, welcher sich in eine feste Polymerie verwandelt :



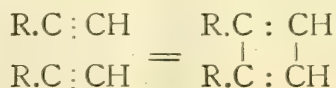
Es ist jedenfalls eine andere Anordnung der Valenz-Bindung die Ursache dieser Polymerisation: zB.



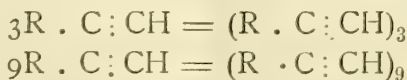
3. Die ungesättigten Verbindungen können in die elektrosynthetischen Reaktionen sehr leicht eintreten, indem sie sich dabei, ohne die Zusammensetzung zu ändern, durch die Befreiung ihrer mehrfachen Bindungen polymerisiren. Hier werden zuerst bimoleculare Polymerien gebildet :



oder



und diese Produkte, wenn sie flüchtig sind, werden weiter polymerisirt, wenn sie noch mehrfache Bindungen haben :

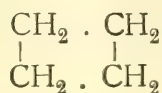


oder kondensirt, wenn sie alle mehrfache Bindungen engagirt haben :



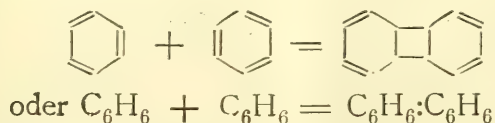
Eine ringförmige Bindung ist also charakteristisch für diese Polymerisation.

Aus Acetylen entsteht nur ein elektrosynthetisches Produkt $(C_2H_2)_n$, da dasselbe unflüchtig ist und nicht weiter in die Reaktion eintreten kann. Aetylen giebt nur kondensirte elektrosynthetische Produkte. Sein erstes Produkt ist jedenfalls polymerisirtes Diaethylen

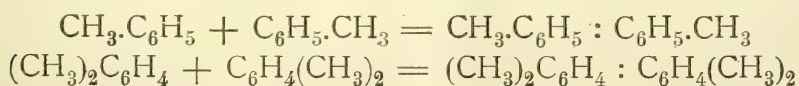


dieses aber wird weiter unter Wasserstoff-Abspaltung bis $(C_{16}H_{26})_n$ kondensirt.

4. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung entweder polymerisirt oder kondensirt, jenachdem die Reaction zwischen Benzolkörnern oder zwischen ihren Seitenketten eingetreten ist. Die Polymerisirung der Benzolkörner findet in folgender Weise statt :



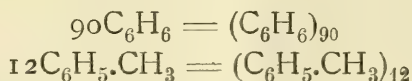
Und auf diese Weise werden alle diejenigen Kohlenwasserstoff-Derivate des Benzols polymerisirt, welche normale Seitenketten haben ; zB.



usw.

Hier können nicht die Seitenketten in die Reaction eintreten, da sie als normale weniger reactionsfähig sind als Benzolkörner.

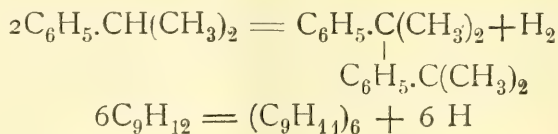
Ausserdem werden die ersten aromatischen elektrosynthetischen Polymerien weiter in sehr complicirte Multipolymerien verwandelt :



usw

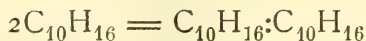
Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Seitenketten werden durch die stille elektrische Entladung unter Was-

serstoff-Abspaltung in bi oder polymolekulare Komplexe kondensiert. Hier treten die tertiären Kohlenstoff-Atome in die Reaktionen ein, weil sie, wie wir gesehen haben, reaktionfähig sind :

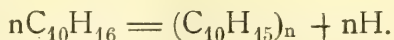


Von den erwähnten Regel, dass sich die Benzolkörner bei den Elektrosynthesen nur polymerisieren, macht eine Ausnahme das Benzol, weil dasselbe ausser bi und polymolekulare Polymerien auch ein kondensiertes Produkt, das Diphenyl giebt. Die Eigenschaft des Benzol, sich leicht in das Diphenyl zu kondensieren, ist die Ursache dieser Ausnahme.

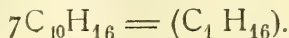
5. Die Terpene verwandeln sich unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung zuerst in die bimolekularen Polymerien :



und diese in die polymolekularen kondensationen :



Nur Pinen polymerisirt sich bis zum letzten Produkt ohne Wasserstoff abzuspalten ;



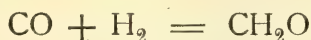
Nur eine bimolekulare Polymerie geben die Terpene, weil sie im Benzolkörn nur eine Doppelbindung haben, und ihre weitere kondensation unter Wasserstoff-Abspaltung wahrscheinlich zwischen ihren Seitenketten stattfindet.

6. Zwei verschiedene Körper können sich auch unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung miteinander vereinigen, und auf diese Weise entstehen die Verbindungen, welche sonst nicht entstehen können. Ich werde nur folgende Beispiele angeben: Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich in Ammoniak. Acetylen und Wasserstoff geben ein lösliches $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ und ein unlösliches Produkt $(\text{C}_2\text{H})_n$. Acetylen und Salzsäure geben $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ und $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl})_n$. Benzol und Wasserstoff geben ein flüchtiges $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ und ein unflüchtiges Produkt $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$. Benzol und Salzsäure geben

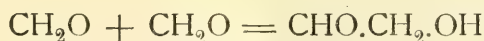
$C_6H_7Cl_3$ und andere höhere Produkte. Kohlenoxyd und Wasserstoff¹⁾ geben $C_6H_{10}O_6$,
oder.



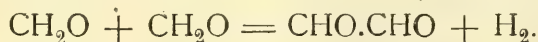
Hier entsteht zuerst Formaldehyd :



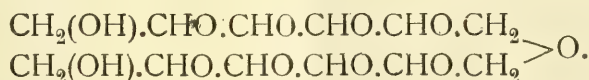
und dieses Produkt wird teilweise polymerisirt in Glykolaldehyd :



und teilweise kondensirt in Glyoxal :



Die letzten zwei Produkte aber polymerisiren sich in $C_6H_{10}O_6$, welches sich leicht anhydridirt : $C_6H_6O_5.O.C_6H_9O_5$ oder



Es ist von gewissem Interesse zu erwähnen, dass sich Chlorkohlenstoff neben Wasserstoff unter der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung kondensirt in Hexachloraethan :

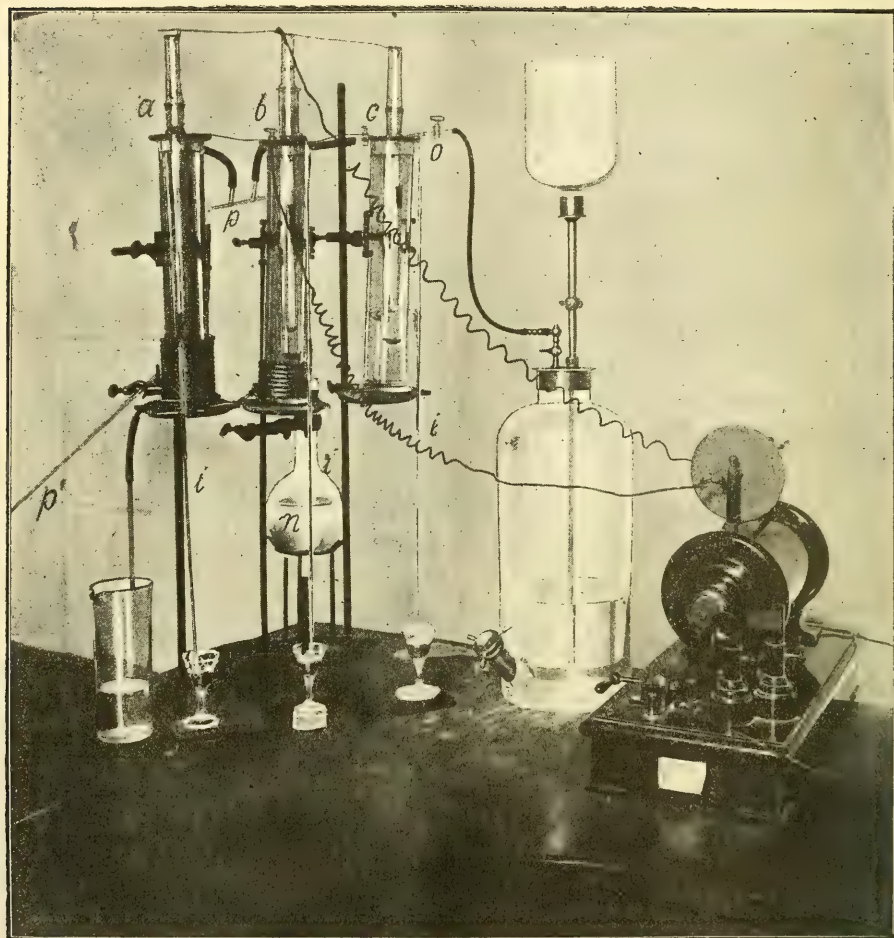


7. Alle flüchtigen organischen Sauerstoffverbindungen — wie Alkohole, Aether, Estern, Aldehyde, Acetale — verwandeln sich, wenn sie der stillen elektrischen Entladung ausgesetzt sind, in die complicirten aldehydartigen Verbindungen. Mercaptane gehen auch in die höheren Tioaldehyde über.

8. Elektrosynthetische Produkte haben die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff anzuziehen und während dieser Zeit oxydirend zu wirken.

1) Berichte d. d. chem. Gesellsch 44 . 312 (1911),

Das sind die Ergebnisse, welche mittelst Elektrosynthesen bis-
jetzt gesammelt wurden, und daraus geht es hervor, dass es mög-
lich ist, auf diesem Wege sehr viele und sehr complicirte orga-
nische Verbindungen zu gewinnen.



ENTOMOLOGIE

OBSERVATIONS BIOLOGIQUES, SUR LA MOUCHE À SCIE DES ROSIERS

— *Hylotoma Rosae* — (Hym. Tenthredinidae)

FAITES PAR

G. FINTZESCOU

PROF. AU LYCÉE NATIONAL DE IASSY, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE FRANCE (PARIS)
ET DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE L'OUEST (RENNES)

Comment la Mouche à Scie de Rosiers dépose ses œufs.

Voici quelques observations que j'ai faites sur les conditions dans lesquelles *Hylotoma rosae* opère sa ponte sur les tiges des Rosiers :

Dans la matinée du 7 juillet 1913, à dix heures un quart, je trouvais un insecte sur un rosier ; il avait pratiqué deux piqûres et était en train d'en faire une troisième. D'après les observations que j'avais faites antérieurement, je savais que pendant qu'il est ainsi occupé, l'insecte ne s'occupe absolument pas de ce qui se passe autour de lui (on peut bouger la tige, la secouer, la courber, écarter les feuilles, etc., si bien qu'à l'aide d'une loupe on peut l'observer avec la plus grande facilité).

A l'aide d'un sécateur, je coupai la tige et installai dans un fauteuil, j'observai tous les mouvements de l'insecte pendant qu'il déposait chaque œuf.

La place que l'insecte avait choisie se trouvait située non loin de l'extrémité de la tige, entre les dernières petites feuilles.

Voici que l'insecte a terminé son œuvre de perforation ; elle retire sa tarière de la tige, après avoir déposé son troisième œuf et, sans se déplacer, plie l'abdomen à sa moitié environ, de telle sorte que la partie terminale s'élève presque perpendiculairement par rapport au reste du corps. L'insecte exécute ce mouvement afin de pouvoir atteindre avec la face ventrale de la partie terminale de l'abdomen la surface de la tige. A partir de ce moment, la tarière entre en action : sa pointe (autant que l'on peut s'en rendre compte pendant ce court laps de temps, est sorti de sa valve), qui est très aiguisée, atteint la tige ; l'insecte exécute alors des mou-

vements d'avant en arrière, avec la partie terminale de l'abdomen, de sorte qu'avec l'extrémité de la tarière il entame la tige qu'il traverse, grâce aux puissants efforts de pression que fait l'insecte et que l'on aperçoit très distinctement.

La pénétration de la tarière dans la tige est facilitée par ce fait que cette tarière, tant sur la face antérieure que sur la face postérieure, est garnie de dents. Pour agrandir l'ouverture dans la tige, l'insecte se sert encore de ses deux stylets à scie qu'il fait mouvoir par de petits coups secs et rapides ; parfois, il penche l'abdomen en avant afin de mieux atteindre la tige avec les dents des scies. Pendant tout ce temps, la partie terminale ventrale de l'abdomen demeure collé à la tige. Lentement et, pour ainsi dire, insensiblement, l'insecte met ses pieds en mouvement, fait reprendre à son abdomen une position normale, si bien que la partie terminale de l'abdomen reste bien entendu inclinée sur la tige. La tarière ayant pénétré dans la tige, l'insecte verse dans la brèche qu'il vient de pratiquer un suc corrodant dont l'action se remarque immédiatement, car à cet endroit la tige commence à bleuir. Présentement, l'insecte élève en l'air la partie terminale de l'abdomen, tout en faisant apparaître à l'extérieur une partie de sa tarière dont les valves qui, au repos, étaient fermées, sont actuellement écartées ; à l'aide de la loupe on aperçoit distinctement cet organe protecteur. La tarière mise à nu en partie, les scies commencent à remplir leur rôle important. Durant cette opération, on remarque de quelle façon la partie dorsale des derniers anneaux abdominaux se meuvent, tantôt de droite à gauche, tantôt de haut en bas. On observe encore mieux ces mouvements en prenant comme points de repère les deux taches noires qui se trouvent sur le dernier anneau de l'abdomen, d'un côté et de l'autre de la ligne médiane, car ces deux taches se meuvent dans la même direction, suivant l'impulsion que l'insecte donne à ses mouvements. Si l'on place la loupe de manière à apercevoir la partie antérieure de la tarière, on observe que toute la partie brun-foncé de cet appendice est enfoncée dans la tige, quant à la partie jaune-citron de la tarière, elle reste en dehors et c'est la raison pour laquelle la partie dentée, les deux stylets à scie sont continuellement en mouvement de haut en bas, coupant la tige dans sa longueur, de ma-

nière à augmenter l'ouverture faite dès le principe par la tarière. Cependant l'élargissement de cette piqure, dans le but de pouvoir recevoir l'oeuf, est également pratiqué par ces deux stylets à scie, car sur leurs parties latérales se trouvent des aspérités placées régulièrement en rang, obliquement. Pendant que ces scies, par leur mouvement de haut en bas, agrandissent l'ouverture dans sa longueur, les aspérités qui garnissent les scies brisent les tissus de l'écorce déjà désorganisés en partie afin que ces tissus soient plus facilement et plus complètement mortifiés par le liquide corrodant que l'insecte répand dans l'ouverture qu'il a pratiquée.

Ces deux stylets à scie se trouvent placés sur la partie dorsale de l'avant dernier anneau de l'abdomen, et leur mouvement de haut en bas font nécessairement se mouvoir les derniers anneaux de l'abdomen, de haut en bas et de droite à gauche. Les mouvements des deux stylets à scie sont très prononcés dans toute leur longueur et lorsque l'un s'élève, l'autre s'abaisse. Un homme qui couperait du bois avec deux scies, une scie dans chaque main, agirait exactement de la même façon, c'est-à-dire que lorsqu'il pousserait une scie avec une main, il attirerait la seconde scie avec l'autre main, et ainsi de suite.

Lorsque l'ouverture a atteint la grandeur voulu, on remarque que les deux stylets à scie ralentissent leurs mouvements et n'exécutent plus que des mouvements très brefs et très petits.

Bientôt après, la tarière s'enfonce de toute sa longueur dans la tige, tandis que l'abdomen s'en rapproche également, les puissantes contractions musculaires et le liquide clair et limpide que l'insecte introduit dans la tige, parfois si abondant qu'il se répand sur la surface de la tige, nous indiquent que l'oeuf vient d'être déposé à l'intérieur de la tige. L'oeuf une fois déposé, la tarière est retirée de la blessure et rentre dans les valves comme dans un fourreau. L'extrémité de l'abdomen se traîne quelque peu sur la tige ; cette dernière position indique que l'opération est entièrement terminée. L'abdomen se replie alors dans la position décrite plus haut, le corps se déplace légèrement et l'insecte s'apprête à pondre un peu plus loin, en recommençant toutes les phases ci-dessus mentionnées.

La durée de la ponte dépend du degré de résistance de la tige

et peut-être aussi, selon moi, du degré d'épuisement de l'insecte. Dès le principe, lors des premières piqûres, la ponte d'un oeuf dure de deux à trois minutes ; à l'extrémité de la tige, les tissus étant très tendres, la durée est beaucoup moindre que lorsque l'insecte dépose son oeuf plus bas on encore, qu'il pratique une ouverture à proximité d'une épine. Lorsque l'insecte est épiusé ou qu'il travaille dans le voisinage d'une épine, l'opération dure parfois un quart d'heure et même vingt minutes.

Le nombre des piqûres est variables : 2, 3, 5, 10 jusqu'à 45. J'ai rarement trouvé ces piqûres en deux séries ; la plupart du temps, elles s'alignent sur un seul rang et dans la longueur de la tiges. Très rarement j'ai trouvé ces piqûres sur les pétioles des feuilles.

Durant les matinées fraîches, après une nuit froide, bien que les rosiers fussent exposés en plein soleil, je n'ai jamais vu d'insecte pondre avant midi ; par temps couvert, avec température élevée, j'en ai trouvé après dix heures ; durant les jours sereins, en plein soleil, j'ai vu des insectes pondre à dix heures et demi, onze heures, midi, et même à une heure de l'après-midi. *Il s'ensuit que lorsque je voulais être sûr de trouver les insectes au travail, je les recherchais sur les rosiers après dix heures du matin.*

Je dois ajouter que lorsque je voulais découvrir des insectes en train de se nourrir, je les recherchais dans un coin du jardin, sur diverses plantes sauvages ou cultivées. Ces derniers insectes se trouvaient toujours sur des plantes exposées en plein soleil, c'est-à-dire au moment où d'autres insectes déposaient leurs oeufs sur les rosiers. Parmi le grand nombre d'insectes qui visitaient les plantes suivantes : ortie-rouge, melilot-jaune, absinthe, chanvre, mauve, fenouil-bâtard, concombre, cornette, radis, etc., je n'ai trouvé l'*Hylotoma rosae* que sur la seule plante ombellifère de ce coin, le fenouil-bâtard.

Il s'ensuit donc que l'Hylotoma rosae dépose encore ses oeufs après dix heures, autrement dit durant les heures où l'on prétendait ¹⁾ qu'elle ne fait que se nourrir.

¹⁾ Voir la Revue de Phytopathologie appliquée (Paris), T. I, No. 3, juillet 1913.

L'EXTRACTION DE LA STAHYDRINE

PAR

Dr. N. T. DELEANO

(LABORATOIRE D'ANATOMIE ET DE PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE BUCAREST)

La stahydrine a été découverte en 1893 par *A. v. Plata* et *E. Schulze* chez *Stachis tuberifera*. D'après les analyses des sels d'acide chlorhydrique d'or et de platine, les auteurs lui ont attribué la formule $C_7H_{13}N_3O_2$ et ont remarqué que la base isolée par eux est à plusieurs points de vue identique à la bétaine. Plus tard *E. Iahns* a isolé de feuilles d'oranger une base identique à la stahydrine. *G. Trier* a extrait la stahydrine de la même plante et le produit qu'il obtient s'est montré optiquement inactif. *Yoschimura et Trier* ont trouvé la stahydrine chez plusieurs plantes de diverses familles :

1. *Chrysanthemum cinerarifol.* (Composée).
2. *Galiopsis grandif.* (groupe stachyoïdeae. Labiées).
3. *Citrus medica* (Rutacées).

Cette base paraît donc être répandue dans le règne végétal.

Le but de ce travail a été de trouver une autre méthode d'extraction des bétaine et particulièrement de la stahydrine ; la méthode employée jusqu'ici—précipitation avec l'acide phosphowolframique étant très couteuse.

J'ai pris un kilog. feuilles de *citrus aurantium amarum* et après les avoir pulvérisées j'en ai extrait les bases de la façon que j'ai décrite pour la bétaine du tabac (v. Deleano et Trier). L'extrait a été évaporé jusqu'à consistance sirupeuse et les bases en ont été séparées par l'alcool absolu ; cette opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à ce que l'alcool restât incolore. On évapore la solution alcoolique et le résidu de l'évaporation est repris par de l'acide chlorhydrique et chauffé jusqu'à ce que la masse commence à éliminer des vapeurs d'acide. On extrait de nouveau les

bases par l'alcool absolu et on précipite la solution concentrée avec une solution alcoolique chaude de sublimé. Cette solution doit être très concentrée, autrement la stahydrine ne se précipite pas par le bichlorure de mercure. La cristallisation n'est réellement complète qu'au bout de trois à quatre semaines, ce qui est caractéristique pour cette base. Les cristaux sont alors recristallisés, séchés sur une plaque d'argile et décomposés par l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et laissée dans un desiccateur sur l'hydrate de sodium qui absorbe le reste de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques jours il commence à se former des cristaux qui donnent la réaction du pyrol. Ces cristaux sont mis sur une plaque d'argile et laissés deux ou trois jours à l'air. Pour les séparer des sels minéraux on extrait le résidu par l'alcool et après évaporation de celui-ci on obtient la base pure.

D'un kilog. de matériel j'ai extrait 1,25 gr. de chlorhydrate de stahydrine. Une partie de cette quantité étant transformée en sel d'or et examinée au microscope présente de petites cristaux rhombiques caractéristiques qui chauffés rapidement fondent à 225^0 en se décomposant. 0,3710 gr. de sel d'or ($C_7H_{13}N_3O_2HCl$) Au Cl_3 calciné dans un creuset en porcelaine a laissé 0,1514 gr. Au. = $40,80 \frac{0}{0}$.

Au. calculé d'après la formule.

$$40,82 \frac{0}{0}$$

Au. trouvé par analyse.

$$40,80 \frac{0}{0}.$$

Le même chiffre a été trouvé par *Yoschimura et Trier* ($40,51 - 40,82 \frac{0}{0}$).

Il est très intéressant d'observer que la stahydrine que j'ai extraite des feuilles d'oranger, ainsi que celle extraite en même temps par *Yoschimura et Trier* des écorces de citron, sont actives à la lumière polarisée. Une solution aqueuse qui en 11 cc. contient 0,5911 gr. de chlorhydrate de stahydrine tourne le plan de polarisation (temp. 18^0) de $-8,2^0$, dans un tube de 200 mm; ainsi:

$$[\alpha]_D^{18^0} = -26,2^0$$

Comme jusqu'ici la stahydrine a été considérée comme optiquement inactive, il était intéressant d'étudier comment ce produit se

comporte en présence d'un corp alcalin. J'en ai dissout une partie dans une solution très faible d'hydrate de baryum et je l'ai fait bouillir une demi heure; en le transformant de nouveau en sel d'acide chlorhydrique et en l'examinant à la lumière polarisée j'ai trouvé que 0,5008 gr. de chlorhydrate de stahydrine dissout dans 10 cc. d'eau tourne le plan de polarisation (à 18°) de $-2,7^0$. Ce qui fait :

$$[\alpha]_D^{18^0} = -9,3^0$$

Une décomposition chimique n'a pas été possible car ce sel transformé de nouveau en cel d'or contient en $\frac{0}{100}$ la quantité théorique du métal :

0,2764 gr. de sel d'or a laissé après calcination 0,1129 gr. d'or, ce qui fait 40,84 $\frac{0}{100}$ (calculé 40,82 $\frac{0}{100}$).

On voit donc que la stahydrine étant en contact avec un corps alcalin peut être recémisée et je crois que c'est la cause pour laquelle les autres auteurs l'ont obtenue inactive. En effet, si l'on obtien la stahydrine en la précipitant avec une solution alcoolique de sublimé, l'effet des alcalis est tout à fait réduit, tandis que si on obtient la base au moyen de l'acide phosphowolframique les alcalis peuvent racémiser la substance.

J'ai poursuivi la question de la racémisation de ce corps. Pour cela j'extrait des feuilles de citrus aurantium, d'après la même méthode, une plus grande quantité de base (j'ajoute que par défaut de temps le corps est resté en solution chlorhydrique pendant dix mois). La base a été, après extraction, examinée à la lumière polarisée.

0,9340 gr. de chlorhydrate de stahydrine dissout dans 20 cc. d'eau tourne le plan de polarisation de $-2,5^0$, dans un tube de 200 mm. (temp. 23°) d'ou :

$$[\alpha]_D^{23^0} = -9,2^0$$

Il est curieux de constater qu'ici la rotation spécifique est plus petite que dans le premier cas. Ceci me fait croire, jusqu'à nouvel avis, que la stahydrine est aussi sensible à l'action des acides, puisques dans ce cas la base a été en contact avec l'acide pendant dix mois.

J'ai fait ensuite bouillir le corps 5 à 6 heures avec une solution à 5⁰/₀ d'hydrate de baryum et après avoir éliminé le baryum et recristallisé la base j'ai examiné celle-ci à la lumière polarisée et l'ai trouvée tout à fait inactive.

De ces expériences nous pouvons tirer les conclusions qui suivent :

1⁰ Pour la préparation de la choline, de la bétaine et spécialement de la stahydrine la méthode à l'acide phosphowolframique peut être remplacée en précipitant la base par une solution alcoolique de sublimé.

2⁰ La stahydrine est optiquement active et son pouvoir de rotation est égal à $-26,2^0$.

3⁰ La rotation spécifique s'abaisse jusqu'à $-9,2^0$ ou $-9,3^0$ si la substance a été pendant peut de temps en contact avec un corps alcalin ou un temps plus long en contact avec les acides.

4⁰ Si l'on fait bouillir la base avec une solution alcaline concentrée elle peut être complètement racémisée.

D'après Trier la possibilité de l'existence de deux stahydrines dans les plantes (l'une actives, l'autre inactive) n'est pas exclue. Le fait que de la même plante d'où jusqu'à présent on a extrait la stahydrine inactive j'ai pu extraire cette base active, s'oppose à cette hypothèse.

LA LITTÉRATURE

A. v. Plata et E. Schulze: B.B. vol. 26, p. 939. A. d. Ph. vol. 231, pag. 305. L. V. vol. 40, p. 280.

E. Iahus: B. B. vol. 29, p. 2065.

G. Trier: Ein Beitrag zur Kenntreis der pflanzlichen Betaïne und ihrer Bedeutung. Das Stachydrin, seine Konstitution und seine sinthese. Diss. Zürich 1910.

Yoschimara und Trier: Z. f. ph. Chem. vol. 77, p. 290 (1912).

N. T. Deleano und Trier: Über das vorkommen von Betaïn in grünen Tabakblättern. Z. f. ph. Chem. vol. 79, p. 243 (1912) v. Analele Academiei Române. Seria II. Tom. XXXIV.

ANTHROPOLOGIE DE LA ROUMANIE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE ANTHROPOLOGIQUE DES POPULATIONS DE LA DOBRODJA.
VIII. LES TATARS

PAR

EUGÈNE PITTARD

Les Tatars n'occupent plus maintenant l'immense empire de leurs aïeux. Ils ne forment plus de nation véritable. Après avoir joué, dans l'histoire de l'Asie et dans celle de l'Europe, un rôle considérable, ils se sont effacés. A l'heure présente, ils auraient bien de la peine à réunir les tronçons de leur corps ethnologique. Et je ne crois pas que Genghis Khan lui-même réussirait à les lancer. Ils sont agriculteurs, petits négociants, domestiques, manœuvres, cochers. Ils sont disséminés dans le sud ouest de l'Asie, dans la Russie orientale et méridionale, dans la Péninsule des Balkans. Pour sa part, la Dobrodja en possède un assez fort contingent. Ils sont généralement les gens les plus paisibles et les plus tolérants qui soient. A bien des reprises j'ai vécu dans leurs villages au cours de mes longs séjours dans les terres du Pont Euxin. Je n'ai pas le souvenir d'avoir eu à me plaindre d'eux.

*

Les Tatars sont évidemment un complexe ethnique. Il suffit d'avoir examiné les habitants de quelques villages pour en être convaincu. Il y a dans leur sang—je parle des Tatars de la Péninsule des Balkans—beaucoup moins de sang mongol qu'on pourrait le croire—beaucoup moins en tous cas que les voyageurs qui les ont décrits le supposent. Certaines catégories de Tatars n'en ont peut-être même point du tout.

Ce complexe ethnique peut s'expliquer de diverses manières. Il est une cause qui a du jouer un rôle important autrefois, à l'époque de la puissance politique des Tatars. Je veux parler des peuples qui s'appelèrent du nom de Tatars pour profiter des

avantages matériels que ce nom assurait. Il est certain que plusieurs populations entrèrent dans l'orbite des Tatars pour bénéficier de la puissance militaire de cette nation.

D'où vient le nom de Tatar ? ou Tartare ? A lire les auteurs qui se sont occupés de cette question, il semble que personne n'en sait rien ¹⁾.

Et non seulement personne n'en sait rien ; mais à cause même de ce défaut de renseignements on se livre à toutes les suppositions.

Selon Abel de Rémusat, les Tatars sont mentionnés dans les annales de la Chine dès le IX^{ème} siècle. Le nom se retrouve en persan, pour la première fois, en 1126.

Au milieu du XI^{ème} siècle, le frère mineur de St. François, Jean Duplan de Carpin (du Plan Carpin) est probablement le premier Européen qui ait fait une description des Tatars. Son récit contient des choses extraordinaires. A propos de l'origine du nom il explique : « Vers l'orient il y a comme nous l'avons déjà remarqué, un pays appelé Mongol qui avait autrefois quatre sortes de peuples, l'un dit Jeka Mongol, c'est-à-dire les Grands Mongoles.

¹⁾ Dans son *Histoire générale des Huns, des Turcs, des Mongols et des autres Tartares occidentaux, etc.*, Paris 1741, de Guignes l'explique de la manière suivante. « Alingé Khan (ou Ilengé) fils de Kayouk-khan eut deux fils jumeaux, l'un appelé Tatar et le second Mogul ou Mung'l entre lesquels ils partagea ses états. C'est du premier de ces princes que la tribu des Tartares prétend être descendue, de même que celle des Mogols rapporte son origine au second ». Et de Guignes ajoute un certain nombre de noms de princes qui régnèrent sur la tribu des Tartares.

D'abord Tatar-Khan, puis Bukha-Khan, fils de Tatar, etc... Je ne poursuis pas cette généalogie qui n'est basée que sur des traditions dont la vraisemblance même n'est pas de montrée. Voilà pour l'origine mythologique.

Dans une note de son *Histoire*, de Guignes indique que plusieurs écrivains tels que Postel et surtout Menassé (soit Mauassés) rapportent l'origine des Turcs et Tatars aux dix tribus de juifs emmenés en captivité par Salmanafat (c. a. d. Salmanazar IV ?). Menassé prétend même qu'elles avaient passé la grande muraille et s'étaient établies en Chine. Le nom de Tatar, suivant les auteurs de cette opinion viendrait du mot hébreu Totar qui signifie reste.

D'autres ont voulu les assimiler aux Scythes des auteurs classiques, lesquels rattachent ce peuple aux races de Gog et Magog, descendant de Japhet et qui sont mentionnées dans Jérémie et Ezéchiel.

Quant à l'origine étymologique elle présente autant de variantes : c'est tata, mot toungouse qui signifierait tirer, traîner ; le mot mongol tatari qui signifie ce qu'on tire, impôt, imposition.

On a pu croire qu'il y avait un rapport avec des populations tributaires des Mongols.

Dans la langue mandchoue tata me veut dire tendre un arc ou une tente, tata boo = yourte tente ; tatan indique campement. Ce sont les attributs de la vie nomade. En somme, la signification du mot serait celle de nomade, de : vivant sous la tente.

L'autre Sa Mongol ou Mongales aquatiques qui furent aussi appelés Tartares, à cause d'un fleure appelé Tartar qui passe par leur terre»... Notre but n'est pas d'essayer de débrouiller ces origines obscures ¹⁾. C'est affaire aux historiens spécialisés dans cette question, qui paraît, d'ailleurs assez épineuse.

Au XIII^{ème} siècle il paraît que les Chinois distinguaient trois ou quatre tribus différentes de Tatars : les Tatars blancs qui se tatouaient les joues «mais qui n'avaient rien de rebutant» ; les Tatars sauvages «représentés comme stupides et servant d'esclaves aux précédents» ; les Tatars noirs qui étaient les vrais Tatars (c'est de cette tribu que serait sorti Djenkis Khan) ; les Tatars ou Mongols-aquatiques.

Djenkis Khan qui était Mongol par son père et Tatar par sa mère donna le nom de son clan à toutes les populations qu'il avait subjuguées. Le nom de Mongol fût donc généralisé à toutes les tribus qui marchaient sous son commandement. Mais le nom de tatar paraît avoir été conservé dans le N. O. de l'Asie. Il y était plus familier. Aussi ce nom prévalut quand Batoukhan, petit fils de Djenkis Khan fonda, au nord de la Caspienne, au milieu des peuples turcs subjugués, le puissant empire du Kiptchak.

Et alors, de même que sous Djenkis Khan, le nom de Mongol avait été donné à toutes les populations conquises par le célèbre général, de même le nom de Tatar fût appliqué à de nombreuses tribus de race turque très différentes par tous leurs caractères anthropologiques, linguistiques, historiques, des Mongols. Voici les explications que donne Klaproth :

«Quant Touchi-Khan, fils de Tchinghiz fit la conquête d'une partie du N. O. de l'Asie et de l'Orient de l'Europe les pays situés au nord de la mer Caspienne et entre cette mer et le Dniepr étaient principalement habités par des peuplades turques telles que les Comans, les Petchenègues, une partie des sujets des rois des Boulgari sur le Wolga et d'autres. Toutes ces tribus devinrent sujettes des conquérants tatars. Ils y fondèrent l'empire du Qaptchaq, qui s'étendait depuis le Dniestr jusqu'à la Iemba, et se terminait à l'orient avec le steppe des Qirghiz. Les princes de cet empire étaient donc tatars, mais le plus grande partie de leurs sujets étaient des Turcs. Vers la fin du IV-e siècle, l'empire du Qaptchaq (Kiptchak) fut divisé en plusieurs Khanats, parmi lesquels ceux de Kazan, d'Astrakhan, et de la Crimée étaient les plus considérables. Les Khans ou rois qui les possédaient descendaient de Tchinghiz. Ils étaient donc Mongols ou Tatars. Cependant les armées de cette dernière nation venues de l'intérieur de l'Asie n'existaient plus, l'usage de la langue mongole même s'était perdu et les Khans étaient entourés de soldats et de sujets turcs issus des anciens habitants du pays. Malgré cela ces Khanats furent toujours appelés tatars parce par les princes étaient mongols. On disait le royaume des Tatars d'Astrakhan, de Kazan, de la Crimée. Même après la soumission de ces pays au sceptre des Czars, la dénomination de Tatars resta aux habitants turcs. Leur langue fût aussi appelée tatare. Mais si l'on demande à un soi disant Tatar de Kazan ou d'Astrakhan s'il est Tatar il répond négativement. Il appelle aussi l'idiome qu'il parle turki jamais Tatari». (Klaproth, *Mémoires relatifs à l'Asie, etc.* Paris 1824.

A propos de cette dernière affirmation je voudrais ajouter quelques mots. Les Tatars qui habitent la Dobrodja sont venus, pour une forte proportion d'entre eux, de la Russie méridionale. Ils seraient donc, en grande partie issus des Khanats dont parle Klaproth. Or la distinction ethnique est extrêmement nette entre les Turcs et les Tatars. Quand je questionnais les Tatars au sujet de leur origine ils me répondaient sans hésitation : Tatars. D'ailleurs il est visible que les Turcs considèrent les Tatars comme n'étant pas tout à fait leurs égaux.

Dans les *Mémoires relatifs à l'Asie, contenant des recherches historiques, géographiques et philologiques sur les peuples de l'Orient.* (Paris 1824) il écrit (p. 461) :

«C'est une erreur généralement adoptée que de confondre les *Tatars* et les *Turcs* et d'appliquer la dénomination des premiers à la plus grande partie des peuplades qui font partie de

La grande invasion tatar de Gengis-Khan avait jeté la terreur dans tous les pays d'Europe. Elle demeura longtemps dans les âmes ¹⁾. Aussi les auteurs nous font-ils un tableau physique et mo-

la dernière nation et qui parlent aussi sa langue. Néanmoins cette erreur n'est pas très ancienne, car dans le temps de la puissance des *Mongols*, qui sont les véritables *Tatars*, ce nom ne fut donné qu'à eux. Il n'y a que quelques siècles que son usage est devenu si vague, qu'on l'applique à présent non seulement à toutes les tribus des Turcs orientaux mais même à des peuples qui sont d'une souche tout à fait différente. Je veux tâcher d'éclaircir cette confusion, et j'invite tous les savants à abolir un abus qui occasionnera toujours des méprises dans les recherches *ethnographiques*.

Les Chinois ne nomment les *Tatars* que dans le neuvième siècle de notre ère. Ils les appelaient alors *Tha ta* et plus tard *Tha tha eul*, par ce qu'ils ne prononcent pas l'r et le remplacent par eul.

L'auteur de la grande Encyclopédie intitulée *Sin thesai thou hoey* publiée en 1604 dit expressément : « Les *Tha ta* habitent dans le désert *Cha-mo* (ou Gobi) ; ce sont les descendants des barbares *Yoan* (c'est à dire des Mongols). Les *Wa-la* (les *Eulets*) mènent une vie nomade au Nord ouest de ceux-ci ; ils appartiennent aussi à la nation des *Tha-tau*. Ce passage ne laisse aucun doute sur l'identité des *Tatars* avec les *Mongols* et avec les *Eulets* (ou *Kalmuks*) de nos jours.

La grande géographie de la dynastie Ming, imprimée pour la première fois en 1461, dit à propos des Tatars. « Dans le temps de la dynastie des *Soung* et des *Khitans* (dans le onzième siècle) quelques petites hordes devinrent puissantes comme les *Moung-Kou* (Mongols) les *Thai tchi* ou (Taitchout) les *Tha tha eul* (Tatars) et les *Khe lie* (Kerit) ; toutes ces hordes furent réunies sous la domination des *Moung-Kou* (Mongols) qui firent avec eux la conquête de la Chine ».

Dans le *vocabulaire chinois persan*, composé il y a peu près quatre cents ans dans la cour impériale des traducteurs à Péking, et dont une copie se trouve à la Bibliothèque royale de Paris et une autre dans celle de M. de baron Schilling de Canstadt, on trouve le mot *Tha-ta* (Tatar) traduit en persan par *Mogol*, terme ordinaire par lequel les écrivains mohammédans désignent les *Mongols*.

D'après les historiens chinois contemporains les Tatars habitaient autrefois au nord est de la Chine et n'étaient qu'une tribu séparée des *Mohho*. Ils occupaient donc le pays situé au sud-est du lac *Baïkal* et, en effet, Aboulghazi place la patrie des Tatars dans la même contrée....».

Suivent de nombreuses autres considérations historiques, auxquelles nous renvoyons ceux que la question intéresse.

On voit par ce passage de Klaproth que déjà cet auteur réclame la distinction nécessaire entre les Turcs et les Tatars. Et cette première distinction les ethnographes contemporains ne la font pas encore avec assez de souci. La deuxième constatation principale de Klaproth, c'est que les Tatars sont des Mongols. Il est impossible de le suivre complètement sur ce terrain. Nous l'avons déjà dit : les Tatars sont, pour partie, des Mongols, mais il sont aussi d'une origine ethnique qui n'a rien à voir avec les Mongols. Des quantités de Tatars, portant le costume Tatar, parlant le dialecte Tatar, habitant les maisons caractéristiques et vivant l'existence des Tatars—si différente de celle des Turcs—ne sont Tatars que de nom. Il faut chercher leur origine ailleurs que dans le groupe Tatar à caractères Mongols.

¹⁾ Voici ce qu'on trouve dans Bergeron et qui est bien significatif de cet état d'esprit :

« Mais entre tous les débords et ravages de peuples anciens et modernes, je n'en vois point de plus signalé, grand, violent et soudain que celui des Scythes ou Tartares et Turcs qui depuis quatre ou cinq cents ans s'est fait retentir dès les dernières parties orientales du nord par toutes les larges contrées de l'Asie, Europe et Afrique où depuis, tant de grands Etats, comme

ral des Tatars qui n'a rien de flatteur pour ces derniers. Dans sa *Cosmographie universelle*¹⁾. Sébastien Münster, qui était un compilateur et qui, à cause de cela même, reflétait les opinions générales, écrit: „Or les Tatars sont les plus laides gens qu'on pourrait trouver; ils sont volontiers petits, ils ont les yeux gros et hors de la tête, couverts de paupières grosses et épaisses; ils ont la face large et peu de barbe; ils ont de grandes moustaches dessus la haute lèvre; et au menton bien peu de poils clairsemés²⁾. Ils ont communément le corps grêle.... Au surplus ils sont légers et dispos, adroits à cheval et mauvais pietons; nul d'eux ne va à pied; tous sont montés sur des chevaux ou boeufs quand ils vont par pays, tant petits soient-ils.... Ils n'habitent ni en villes, ni en villages, mais parmi des champs sous des tabernacles et pavillons car ils sont presque tous pasteurs ou bouviers. En hiver ils ont accoutumé à demeurer en la plaine, mais en été ils habitent aux montagnes, cherchant les paturages gras.... Ils adorent aussi et offrent sacrifices au soleil, à la lune et aux quatre éléments... Ils usent d'arts magiques et s'amuse à interpréter les songes et ont des sages ou magiciens qui sont truchements de leurs songes et s'adressent aux idoles pour ouïr leurs oracles et révélations... Ils ne cuisent point de pain et ni n'en mangent. Ils n'usent point aussi ni d'herbes, ni de pois, ni de fèves, mais ils ont pour toutes viandes les chairs de toutes sortes de bêtes et même de chiens et de chats et de gros rats. S'ils ont pris quelqu'un de leurs ennemis ils le font quelquefois rôtir pour montrer leur horrible cruauté et le désir qu'ils ont de se venger; et après cela ils rassemblent une grande troupe et mangent et dévorent ce corps comme loups

débris de cette énorme monarchie sont demeurés encore aujourd'hui. Car comme les foudres tempêtes, feux souterrains, inondations, ouverture et ébranlement de terre et autres prodiges de la nature sont gardés par la justice de Dieu, pour se faire ressentir de temps en temps pour la terreur et la punition des hommes: ainsi pour les mêmes causes, cette sagesse infinie, par la profondeur de ses jugements cachés et toujours justes, tient en réserve, au septentrion et aux manoir hyperborés, ces innombrables essaims d'hommes, pour les verser aux occasions qu'il lui plaît sur tout le reste de la terre. Bergeron, *Relation des voyages en Tartarie de Fr. Guillaume de Rubruquis, Fr. Jean du Plan Carpin etc. ... plus un traité des Tartares, etc.* Paris, 1634.

On trouve déjà là, en puissance, toute la notion du péril jaune.

¹⁾ MÜNSTER, *La Cosmographie universelle*, etc. par Sébastien Monstère, 1714 (?).

²⁾ Cette description s'accorderait mal avec les caractères des types turcs.

affamés et auparavant ils recueillent le sang et le mettent dedans des tassés ou gobelets et le boivent... »L'ethnographie générale

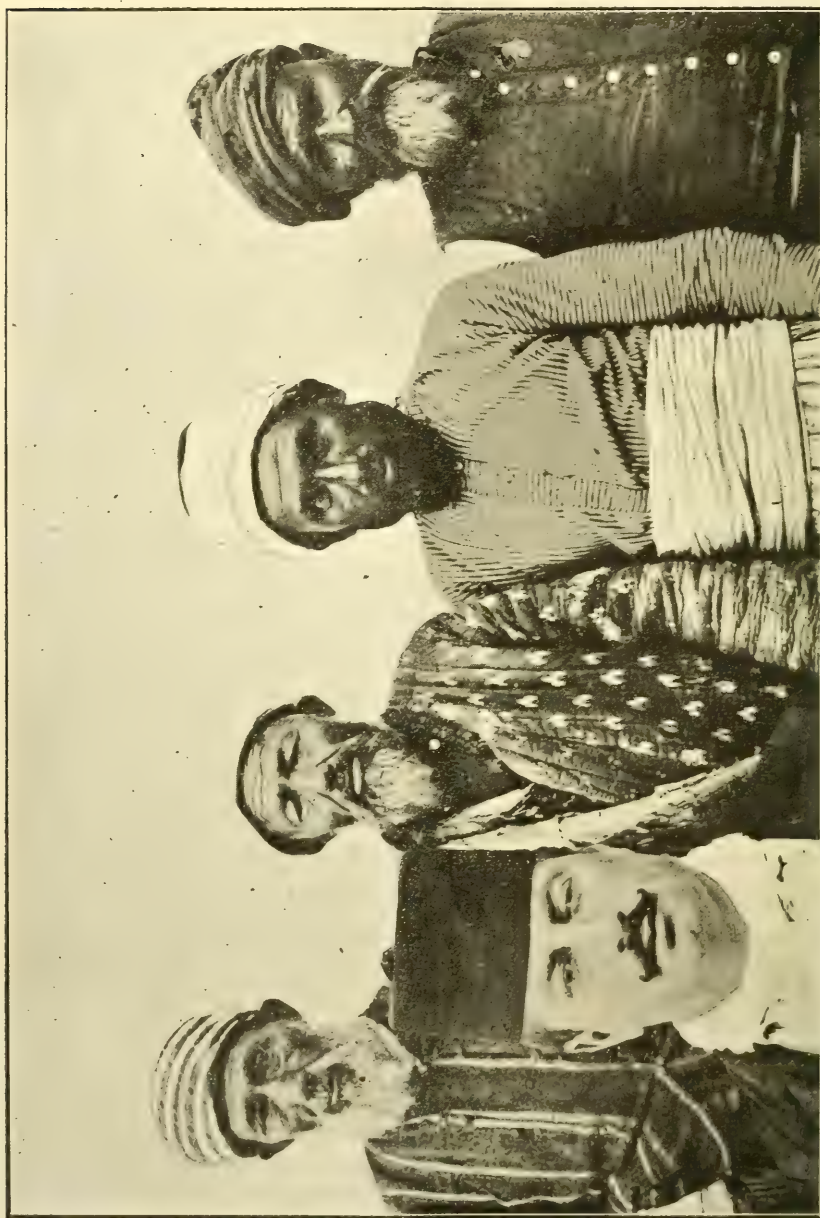


Fig. 1. Quelques types de Tatars de Dobrodja. (L'individu qui est au premier plan est un Arménien).

Phot. Pittard.

des Tatars n'a pas grand chose à puiser dans ces racontars. Au moment où Münster écrivait, l'Europe occidentale gardait encore,

très vivant, le souvenir de l'invasion tatare ¹⁾. Et cependant plusieurs siècles avaient passé. Aujourd'hui ces souvenirs néfastes sont bien oubliés. Et les Tatars, dans leur grande majorité, sont loin de se douter de ce qu'a été la puissance de leurs ancêtres.

La répartition géographique des Tatars est encore aujourd'hui considérable. Plusieurs auteurs, pour simplifier, reconnaissent quatre groupes principaux de Tatars : 1) le groupe de l'Altaï ; 2) celui de la Sibérie, 3) celui du Caucase ; 4) le groupe de l'Europe. Je crois que, pour chacun de ces groupes, il y aurait lieu de trier l'ivraie du bon grain. Les documents somatologiques que j'ai sous les yeux montrent, pour ce qui concerne les Tatars de l'Altaï, des grandes variétés. Le groupe du Caucase paraît être composé par des éléments plus homogènes et plusieurs de ses subdivisions ont été assez bien étudiées, notamment les Aderbeidjani ²⁾.

La Dobrodja ayant reçu ses principaux apports Tatars de la Russie—nous laisserons de côté tout ce qui concerne les groupes

¹⁾ La grande invasion tatare semble avoir suscité — a côté de la terreur considérable qu'elle inspira dans tous les pays — un intérêt très vif. Les occidentaux cherchèrent à connaître ces barbares qui avaient conquis et dévasté toute l'Asie et qui menaçaient d'en faire autant de l'Europe. On espéra ouvrir avec eux des relations qui seraient utiles au christianisme et — c'était à leur époque — à la cause des croisades. Les Tatars en général n'avaient pas encore embrassé l'islamisme et comme les Tatars de Perse voulaient lutter contre le sultan de l'Egypte ils proposèrent d'unir leurs efforts à ceux des Européens. Ils envoyèrent des ambassadeurs en Italie, en Espagne, en France, en Angleterre. Eux, les idolâtres, sollicitaient le pape et les rois chrétiens de venir à la délivrance du St. Sépulcre. Et lorsque Clément V « prêcha cette grande croisade qui devait mettre la Palestine entre les mains des Francs, c'est qu'il avait vu à Poitiers des envoyés mogols qui lui avaient appris qu'une paix générale venait d'être conclue entre tous les princes de la Tatarie depuis la grande muraille de la Chine jusqu'aux frontières du pays des Francs ». Sous Philippe le Bel les rapports avec les Tatars sont assez cordiaux pour que ceux-ci n'insistent plus pour que les ambassadeurs francs soient soumis à la purification à laquelle tout étranger était obligé ; « sans passer feu » dit le message, c'est-à-dire sans passer entre deux bûchers allumés, pour les purger des malignes influences qu'ils auraient pu apporter.

Voir Abel Rémusat. *Mélanges asiatiques* T. I. 1825. Rémusat, compte neuf tentatives principales faites par les princes chrétiens pour se lier avec les Mongols et jusqu'à quinze ambassades envoyées par les Tatars en Europe, principalement aux papes et aux rois de France. Les rapports étaient même si bons qu'il fut question de créer une chaire de langue tartare à l'Université de Paris. A. Rémusat, *Mémoires sur les relations politiques des princes chrétiens et particulièrement des rois de France avec les empereurs mongols*. Paris, 1822.

²⁾ Voir en particulier les travaux du Chantre, *Recherches anthropologiques dans le Caucase* Paris, 1887. *Recherches anthropologiques dans l'Asie occidentale*, Arch. du Museum d'Hist. nat. Lyon, 1895.

de Tatars qui habitent en dehors d'Europe ¹⁾). Dans ce continent c'est l'empire slave qui renferme le plus grand nombre de Tatars. Ils sont répandus depuis l'Oural jusqu'en Lithuanie et le long de la Volga depuis la province de Kazan jusqu'à la province d'Astrakhan.

Les Tatars de la Lithuanie et de la Pologne, peu nombreux aujourd'hui, sont, paraît-il, pour partie, les ancêtres des Tatars de la Dobrodja. Les premiers Tatars de Lithuanie arrivèrent dans ce pays en 1397 comme prisonniers. Trois ans plus tard ils y venaient en grand nombre appelés par le grand duc Vitold pour combattre les chevaliers teutons. Ces Tatars, ainsi qu'un autre contingent appelé par le successeur de Vitold, épousèrent des Lithuaniennes et se fixèrent au sol. En 1631 on évaluait à 100.000 le nombre des Tatars de Lithuanie. Sigismond III, par ses persécutions, obligea la plupart de ces Tatars à émigrer. Beaucoup vinrent en Crimée, dans la Turquie d'Europe (Dobrodja, Bulgarie), en Asie mineure.

Les Tatars de Kazan qui forment un bloc imposant dans la région du cours inférieur de l'Oka, descendent, au moins pour partie, de la horde du Kiptchak. Ils sont venus dans ce pays au XIII^{ème} siècle. On admet qu'il existe parmi eux un certain nombre d'anciens Bulgares (ils seraient appelés quelquefois Boulgarlik). Les Tatars d'Astrakhan seraient issus en grand partie de la Horde d'or.

Les Tatars de Crimée nous intéressent davantage puisqu'ils constituent le fonds qui a fourni à la Dobrodja la plupart de ses éléments Tatars. D'ailleurs les Tatars dobrodjiens reconnaissent parfaitement leur origine tauridienne. Ceux que j'interrogeais à ce sujet me répondaient : »Krim Tatar«. On a l'habitude de diviser les Tatars de Crimée en trois groupes : Tatars des steppes, Tatars des montagnes et Tatars du littoral. Les premiers sont considérés comme les vrais Tatars descendants des Nogaïs, tandis que les autres — Tauridiens ou Krimtchaks — constituent un mélange

¹⁾ Il est bien entendu que cela n'est qu'un procédé de simplification. Les Tatars de Russie sont venus d'Asie. Certains groupes en sont même arrivés tardivement.

Vivien de St. Martin Nouveau dictionn. de géogr. universelle. Article Tatar (par Deniker).

Idem, Grande Encyclopédie,

dans lequel il y a du sang de tous les peuples qui habitèrent le littoral de la mer Noire: Tatars Kiptchak, Kazars, Turcs, Génois, Goths, Grecs, Arméniens, peut-être même Juifs et Tsiganes. Cependant je dois dire, que, pour ma part, je crois moins a des mélanges actuels (le terme est pris dans son sens relatif) qu'à des mélanges anciens, opérés beaucoup plus à l'est, dès les débuts de l'empire tatar, par les faits mêmes de l'invasion. Les Tatars de la steppe seraient de plus petite taille et d'un indice céphalique moins élevé que les Tatars du littoral.

Les Tatars de la Dobrodja, au point de vue de leur origine historique et géographique, sont un complexe. Ils sont venus principalement de la Bessarabie et de la Crimée, et nous savons que les Tatars de ces régions n'étaient — et ne sont — ni l'un ni l'autre, des Tatars purs. On distingue, dans la Dobrodja, trois groupes principaux de Tatars: d'abord ceux de Crimée dont il vient d'être parlé et qui sont venus dans le pays, principalement après la guerre entre la France alliée à l'Angleterre, et la Russie; puis les Nogaï qui ont commencé à émigrer en masse de la région du Don dès les premiers guerres entre la Russie et la Turquie; enfin les Kabaili, également venus de Russie, après avoir séjourné dans la Bessarabie. Leur première apparition dans la Dobrodja date du milieu du XVIII^e siècle. Etudier les Tatars de la Dobrodja, c'est donc en somme, étudier tous les Tatars ¹⁾.

Dans la Dobrodja les Tatars vivent tous de la même manière. Ils sont presque tous agriculteurs. Ils élèvent également des chevaux.

¹⁾ Vers 1224 les Mongols ou Tatars fondèrent entre l'Oural et le Pruth, dans le pays occupé par les Kumans, un empire qui s'agrandit au N. E. aux dépens des Russes, s'appela Horde d'or, Grande Horde, Horde des Kaptchak (Kiptchak). Il subit bientôt des démembrements. Au XV^e siècle il en était sorti cinq Khanats: Nogaï, Crimée, Astrakhan, Kiptchak (au N. d'Astrakhan entre l'Oural et la Volga), Kazan, au N. du Kiptchak.

La Horde des Nogaï sortit de la Horde d'Or, vers 1260, sous le nom d'un chef de la famille de Genghis-Khan. Constitué d'abord sur les bords de la Caspienne entre la Kuma et le Terek. Une partie d'entre eux allèrent occuper la Crimée, et y prospérèrent jusqu'à la fin du XVIII^e siècle.

Après la guerre de Crimée un grand nombre de Nogaï quittèrent la Russie. Les uns vinrent en Dobrodja. La plupart (on dit 20,000 familles) allèrent camper dans les plaines d'Adana. Des descendants de la Horde des Nogaï existent encore dans les steppes de la Caspienne occidentale, comme aussi d'ailleurs dans la Crimée.

Leur agriculture est assez primitive. L'orge et le millet en constituent la base principale. En certains endroits, ils cultivent aussi les haricots, sur de grandes étendues. Nous avons retrouvé, chez eux, en même temps d'ailleurs, que chez d'autres peuples de la Péninsule Balkanique, l'usage antique du tribulum. Dans les villes, ou dans les bourgades, les Tatars, souvent, détiennent le petit commerce. En général, ce sont des travailleurs économes, sobres, jouissant d'une situation économique aisée. Quelques-uns, même, ont acquis de grandes richesses.

Les femmes tatars ne travaillent pas la terre. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'elles aident leurs maris, au moment, toujours très pressant, des moissons, par exemple. Elles vivent dans la maison (moins confinées que les femmes turques) s'occupent du ménage, font des travaux de broderies. Beaucoup d'entre elles élèvent des volailles, particulièrement des dindons. Elles ne sont pas voilées. Cependant, lorsque nous arrivions dans une maison tatare, les femmes s'enfuyaient au plus vite. Pour confectionner les pièces de leur costume, elles utilisent des étoffes voyantes à grands ramages. Elles portent sur la tête des voiles, encore quelquefois brodés, mais le plus souvent en étoffes imprimées imitant les broderies anciennes. Ces dernières ont été fort intéressantes soit par l'habileté manuelle qu'elles révèlent, soit à cause des sujets représentés. Ceux-ci au lieu d'être composés à l'aide d'ornements géométriques comme c'est le cas habituel dans la Péninsule des Balkans, sont souvent des stylisations d'animaux (faucons) de fleurs, de mosquées.

Les maisons tatars de la Dobrodja sont construites en terre gâchée avec de la paille. Elles ne sont guère avenantes. Elles sont à cet égard très différentes des maisons roumaines, ou bulgares, ou turques. Elles sont telles qu'on peut se les représenter chez une population qui ne serait pas fixée au sol, qui ne ferait que passer et qui considérerait comme inutile une construction solide. Ces maisons de boues avec leurs caractères de maisons temporaires, sont comme le symbole de ce peuple tatar qui, parti de l'état nomade n'a guère eu le loisir—sauf en quelques lieux—de se fixer définitivement. Les ancêtres des Tatars qui habitent la Dobrodja

ont fait, avant d'arriver sur ce territoire, des étapes nombreuses au travers de la Russie du Sud. Leurs descendants, sont-ils cer-

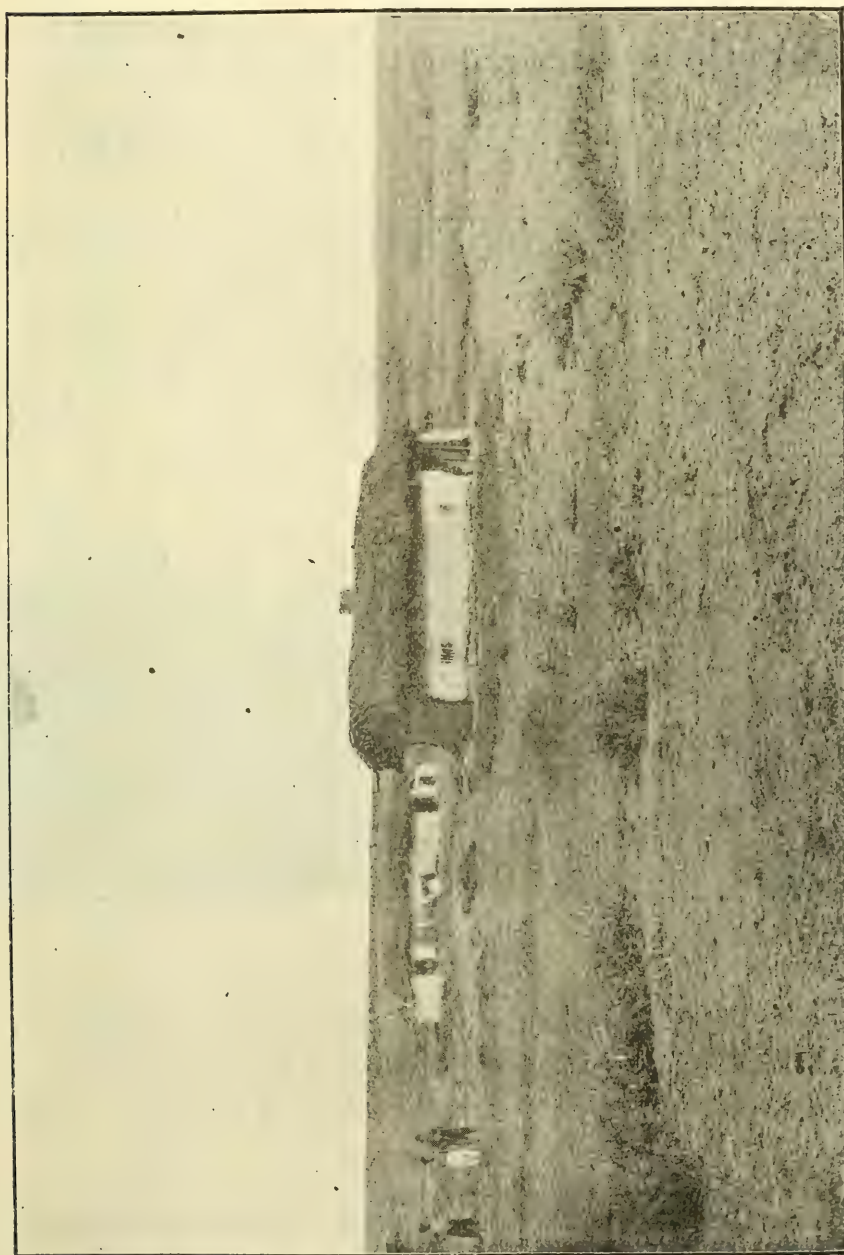


Fig. 2. Maisons tatars dans la steppe (Dobrodja du sud).

Phot. Pittard

tains de demeurer toujours où le hasard les a fixés? A voir le peu

de soins qu'ils donnent à la construction de leurs maisons, on pourrait croire qu'ils ne le pensent pas, et qu'ils sont là, «en attendant»¹⁾.

Toutes ces maisons tatars sont basses. Quelquefois, elles sont presque entièrement creusées dans le sol et le toit dépasse à peine la steppe. (Ce mode d'habitation semi-souterraine est employé par d'autres populations). Elles sont recouvertes de roseaux, de



Fig. 3. Construction de la maison tatar à l'aide de blocs de boue. Biul-Biul, Dobroджа.

Phot. Pittard.

chaumes, de tiges de maïs, ou de terre. Et, dans ce dernier cas, les graines apportées par les vents ont créé sur les toits, des steppes en miniatures. Les murailles, faites de plots de boue superposés,

¹⁾ Et pourtant dans la Dobroджа les Tatars paraissent maintenir leurs contingents. Vers 1857 le Dr. Allard en comptait 30.600 environ. Vers 1900, la statistique en indiquait 29.437. Je n'ai pas de documents plus récents. Vers le milieu du XIX siècle, les voyageurs constatent que les Tatars font peu d'agriculture; qu'ils ont des chameaux employés comme bêtes de somme et comme bêtes de trait. Aujourd'hui les Tatars sont presque tous agriculteurs et, au cours de cinq voyages, je n'ai vu que deux chameaux dans la Dobroджа. Les mœurs changent.

sont percées de deux ou trois petites fenêtres. A l'intérieur, la lumière est rare. Ces maisons sont généralement divisées en deux parties : une première chambre sert d'appartement pour l'homme ; elle s'ouvre sur une seconde, utilisée par la femme. Les Tatars de la Dobrodja sont presque tous monogames. La cuisine se fait en plein vent ou dans la première chambre. Pendant la belle saison elle se fait toujours dehors, dans une petite construction ad-hoc. Les maisons des cultivateurs aisés ont souvent une cuisine servant de pièce centrale. Dans ces maisons, les murs sont blanchis à la chaux. Sur le plancher, fait de terre battue, des nattes de roseaux sont étendues. Contre les murailles, notamment chez les jeunes mariés, on suspend de nombreuses broderies.

Souvent le village tatar, ou le hameau, est bâti au milieu d'un pli concave de la steppe. A une certaine distance, il est invisible. Le voyageur le découvre seulement lorsqu'il y arrive. C'est là, sans doute, un moyen de protection éventuelle contre des envahisseurs et aussi un moyen de protection permanente contre les vents d'hiver qui font rage dans ce pays qui n'a pas d'obstacles naturels. Jamais les maisons ne sont entourées d'un jardin. Dans les villages de la steppe elles ne sont même pas toujours protégées par un mur, par une clôture quelconque. Alors les portes s'ouvrent directement sur l'horizon. Quelquefois, au devant de la maison s'élèvent des perches au sommet desquelles on suspend des crânes de chevaux. C'est pour se protéger contre les mauvais esprits. Dans les villes, les maisons tatares sont entourées d'un mur ou d'une barrière de branches entrelacées, ou de roseaux. Quelquefois, un groupe d'habitations est clôturé par un mur commun. Et sur ces murs on fait sécher le tezek, c'est-à-dire le combustible. Celui-ci est composé de bouse de vache mêlée à de la paille hâchée. On fabrique avec ces substances des sortes de galettes qu'on applique contre les murailles pendant la belle saison. Quelquefois, on les fait sécher sur les toits.

Les Tatars sont tous musulmans. Malgré la parité de religion, les Turcs qui se disent d'une race supérieure, tiennent à bien marquer qu'ils ne sont pas des Tatars. Il est rare que, dans la Dobrodja, les Turcs se livrent aux petits métiers de toutes espèces, auxquels ne répugnent jamais les Tatars, dès qu'il s'agit de gagner quelque argent.

Le costume des hommes est, comme celui des femmes, confectionné avec des étoffes aux couleurs voyantes. La tête des hom-

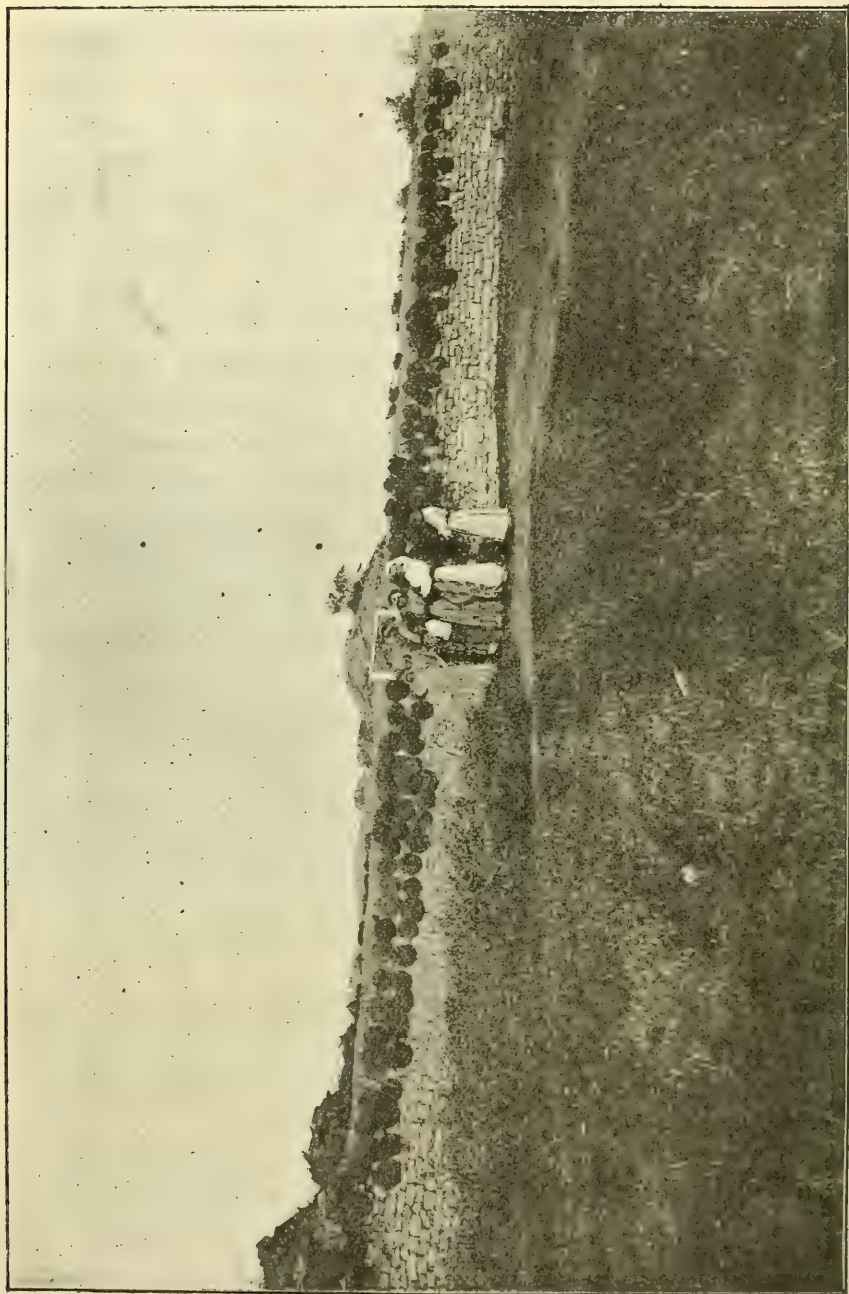


Fig. 4. Galettes de tézek séchant contre les murs. Mahalé tatar de Mangalia (Dobrodja).

Phot. Pittard.

mes est toujours coiffée du fez, auquel ils ajoutent souvent des turbans énormes. Les cheveux sont habituellement coupés très ras ; quelquefois une mèche est conservée ; d'autres fois les cheveux sont tonsurés comme ceux des moines catholiques. La calvitie est très fréquente. Les femmes n'attent leurs cheveux en petites tresses.

La nourriture des Tatars est simple. Elle se compose principalement de galettes de millet, d'oeufs, de pastèques, de viande de moutons. J'ai pris, chez eux, des repas en commun, où tous assis à la turque, sur des nattes de roseaux, nous goûtions à même dans un récipient unique, des oeufs cuits dans la graisse de mouton. Les Tatars Nogai mangent, dit on, les chevaux crevés et s'en régalaient. Le curé de Karamurat m'a raconté que les Allemands de sa paroisse (Karamurat est, en partie, un village allemand) vendaient aux Nogaï les intestins des animaux domestiques tués pour la boucherie et, qu'auparavant, ils jetaient à la voirie. Je ne sais si c'est à cette habitude que les Nogaï doivent l'odeur caractéristique qu'ils exhalent.

Très souvent les Tatars sont atteints par des ophtalmies plus ou moins graves. La cause de cette maladie réside principalement dans le procédé en usage pour le vannage des céréales, procédé employé, d'ailleurs, par presque tous les Dobrodjien. C'est le vent qui est chargé d'éliminer les glumes des grains. Pour cela, on jette en l'air des pelletées de graines battues. Les glumes, plus légères, sont emportées tandis que les grains retombent à terre. On comprend quelle poussière est soulevée par un pareil travail qui remplit l'atmosphère d'une multitude de petits débris rigides et irritants.

* * *

Les documents somatologiques recueillis sur les Tatars commencent à s'accumuler. Cependant ils sont encore nettement insuffisants pour donner une image fidèle des caractères morphologiques des divers groupes Tatars. La presque totalité de ces documents sont publiés en langue russe et dès lors, presque inaccessibles.

Si nous considérons simplement les renseignements tirés de la taille et de l'indice céphalique, et si, pour commencer, nous bornons nos observations aux Tatars qui habitent en Europe,

nous constatons l'existence de signalements très différents. Les Tatars d'Astrakhan et les Tatars de Crimée ont, surtout les premiers, une stature qui dépasse de beaucoup les autres Tatars de la Russie.

Les résultats fournis par l'indice céphalique sont encore moins nombreux que ceux fournis par la taille. Ils ne sont pas plus probants : D'ailleurs, les séries mises en oeuvre sont faibles, numériquement. Les moyennes s'échelonnent de 80.8 à 86.2. Elles indiquent : d'un côté, la mésocéphalie, de l'autre l'hyperbrachycéphalie.

En somme, l'examen somatologique des Tatars fait ressortir l'hétérogénéité de ce groupe ethnique.

Mais ce n'est pas seulement depuis qu'on applique les procédés scientifiques à l'étude des hommes que cette hétérogénéité des Tatars a été constatée.

Pallas avait déjà distingué deux « races » de Tatars : les Nogai et les Montagnards. Prichard, frappé de la différence qui existait entre les peuples Tatars, l'avait attribué à une différence de nourriture et de genre de vie. La vie nomade des uns et la vie sédentaire des autres représentaient pour Prichard les agents modificateurs explicatifs des différences morphologiques. C'était l'époque, où l'influence des milieux devait, à elle seule, tout démontrer. Von Baer avait appuyé les vues aprioristiques de Prichard. Il écrivait ceci : Pour ce qui est de la grande influence du genre de vie, et surtout de la nourriture sur la forme extérieure de l'homme, les Tatars semblent nous offrir un exemple frappant. Les Tatars de Kazan n'ont pas du tout des faces larges, des pommettes saillantes mais, au contraire, ils ont des faces étroites, très souvent longues, avec un nez très proéminent, ayant souvent la forme recourbée des becs d'oiseau de proie.

Leurs crânes présentent une forme moyenne, sans dimension dominante dans aucun sens. J'ai trouvé les Tartares de la vallée du Kour encore plus beaux. Chez eux disparaît même cette expression de vauriens qu'on croit devoir reprocher à la figure du Tartare du Volga. D'où vient donc que d'autres Tartares qui ha-

¹⁾ PRICHARD, *Histoire naturelle de l'homme*, Paris, 1843, p. 145...

bitent les steppes du Volga et de l'Oural, voisins de ceux de Kazan et parlant la même langue que ces derniers, ont des faces plus larges, un nez moins proéminent, plus épaté, et qu'en général ils sont d'un aspect plus rude? J'en cherche la cause, tout comme Prichard, dans la différence de leur manière de vivre, car j'observe expressément qu'il ne s'agit pas ici de nationalités différentes réunies par un ethnographe sous un nom collectif, mais d'un peuple qui se considère lui-même comme un et indivisible». On voit combien von Baer est encore dominé par l'importance que l'on attribuait à la langue.

Puis, faisant observer que les Tatars de Kazan et de la Transcaucasie sont agriculteurs tandis que les autres sont nomades, von Baer croit pouvoir expliquer la différence de leur extérieur par la nourriture animale et par leur habitude de vivre sous la tente.

Khanikoff, en citant les opinions ci-dessus remarque que si von Baer avait poussé ses excursions un peu plus à l'est chez les Bachkirs et un peu plus au sud chez les Tatars de l'Aderbeidjan, il aurait rencontré des Tatars nomades avec les mêmes traits que ceux de Kazan et de la Vallée du Kour et il aurait vu que l'explication de Prichard manque de fondement. Il aurait vu (c'est Khanikoff qui parle) que partout où le Tatar est en contact avec d'autres populations, son type s'améliore. (Par exemple les Tatars de la Volga et d'Orenbourg avec les races finnoises; les Tatars de Transcaucasie et Aderbeidjani avec la race iranienne; les Tatars de l'Asie mineure avec la race sémitique).

Il me sera permis de dire, immédiatement, que je ne crois pas beaucoup à cette explication donnée par Khanikoff. Il y a plusieurs raisons pour que les Tatars ne mêlent pas facilement leur sang à celui des populations au milieu desquelles ils vivent et pour que les différences morphologiques qu'ils présentent soient l'oeuvre de ces croisements. Une de ces raisons — et elle est capitale — provient du fait que les Tatars sont musulmans. Or, tous ceux qui connaissent un peu les populations musulmanes savent la résistance qu'elles opposent à se laisser pénétrer par des éléments ethniques pourvus d'une autre religion que la leur (celà pour l'explica-

¹⁾ De Khanikof. *Mémoire sur l'ethnographie de la Perse*. Paris, 1866 (Mém. Soc. de géogr. de Paris).

tion relative à certaines races finnoises). Une seconde raison pour ne pas admettre les explications données par Khanikoff c'est que là où les Tatars vivent à côté d'un peuple plus élevé qu'eux en hiérarchie sociale, ils sont généralement considérés comme des inférieurs, des gens avec qui on se marie le moins possible.

J'ai examiné, mesuré, photographié, dans la Dobrodja, un grand nombre de Tatars. Mes registres renferment les documents anthropométriques de plus de 1.000 hommes. Le gynécée tatar étant moins infranchissable que le gynécée turc j'ai pu mesurer 38 femmes. Je crois qu'en dehors de quelques chiffres concernant la taille et dont il sera parlé plus tard, les renseignements anthropométriques provenant de l'étude des femmes tatars sont rares. Les Tatars que j'ai examinés l'ont été un peu partout dans la Dobrodja, mais surtout dans la région centrale et méridionale de cette province. Il y a, dans la région centrale, notamment aux abords du chemin de fer qui va de Tchernavoda à Constantza ; de gros villages tatars. Parmi eux, je citerai les agglomérations de Hasancea et Oumourgea, qui sont des bourgades anciennes près desquelles s'étendent de vastes cimetières. Au nord de la ligne du chemin de fer, certaines localités comme Karamurat (qui est un village mixte) Babadagh, Macin, Harsova, Ciamurli, d'autres encore m'ont fourni d'assez nombreux individus. Au sud de cette ligne, Toprai Sari, Gherengic, Tuzla, Mangalia, sont des endroits où j'ai beaucoup travaillé.

Je n'apporte pas ici l'étude de tous les hommes que j'ai examinés ; cela nous entrainerait trop loin. J'ai pris, à la suite, dans mes registres, les chiffres représentant les mesures de 215 hommes. Cette série ne paraît suffisante et j'y ai ajouté en vue de comparaisons sexuelles—qui n'ont pas encore été faites—les signalements anthropométriques des 38 femmes dont j'ai déjà parlé.

A deux reprises¹⁾ j'ai donné quelques résultats de mes recherches sur les Tatars. Mais ce sont là des documents préliminaires. Le mémoire qui va suivre est beaucoup plus complet. Et peut être

¹⁾ EUGÈNE PITTARD. *La taille, la grandeur du buste et des jambes, l'indice céphalique et l'indice nasal de 253 Tatars de la Péninsule des Balkans*. Bull. et mém. Soc. d'Anthrop. Paris 1911.

Idem. *Analyse comparative de quelques grandeurs du corps chez les Tatars*. C. R. Académie des sciences, Paris 1913.

qu'un jour viendra où nous pourrons écrire une monographie définitive des Tatars qui habitent la Péninsule balkanique.

Il me paraît inutile de faire ici, à l'exemple des voyageurs, une description du type ou des types Tatars que j'ai rencontrés dans la Dobrodja. Ces descriptions sont sujettes à caution. Une partie d'entre elles trouvera sa place dans les chapitres où les caractères anthropométriques seront analysés. D'ailleurs, une description qui pourrait se généraliser et être considérée comme synthétique des Tatars est impossible. J'ai déjà dit pourquoi: les Tatars constituent un groupe humain hétérogène. Toutefois il n'en reste pas moins que malgré cette hétérogénéité, les Tatars présentent dans l'ensemble de leurs caractères «quelque chose» qui les fait reconnaître. Ils ont de grandes oreilles, le poil moins fourni—moustache et barbe—que les Turcs. Leur peau paraît aussi plus épaisse, elle est plissée et comme tannée. Les rides y sont profondes. Leurs pommettes sont habituellement plus saillantes. Le nez est plus fréquemment enfoncé à la racine et relevé à l'extrémité et celle-ci est souvent élargie. L'espace entre les deux yeux est plus large. Les yeux, eux-mêmes sont surmontés par de lourdes paupières. Chez les types à caractères mongoloïdes, les lèvres au lieu d'être rosées sont fréquemment violacées. J'ai noté à maintes reprises cette indication dans mes registres. Souvent aussi je trouve des observations relativement à un fort développement de la glabelle, à une proéminence marquée des sourcils. Ces caractères, qui ne sont pas ceux de la généralité des Turcs, dont l'origine ethnique est, en partie, la même, peuvent être considérés comme les souvenirs du type mongol primitif.

Lorsque un groupe humain est composé, il présente un certain nombre de caractères appartenant à l'un des géniteurs, qui sont dominants au travers de toutes les descendance comme si les caractères de ce groupe avaient, en quelque sorte, imprégné, pour toujours les générations futures. Depuis quelques années, grâce aux importantes séries que je possède, je recherche quels sont ces caractères dominateurs. Je crois en avoir déjà découvert quelques uns. J'espère publier prochainement un mémoire sur ce que j'ai appelé la préséance des caractères morphologiques. Il sera très intéressant de constater, même empiriquement, certains détails de ces phénomènes héréditaires.

1. Etude de 215 hommes.

I. — La Taille

La littérature anthropologique possède déjà de nombreux chiffres représentant la taille des Tatars. Mais les moyennes ainsi fournies montrent une invraisemblable variation. Et déjà là, on voit poindre la confirmation de ce que nous avons dit dans les premières lignes de ce mémoire ; il y a Tatars et Tatars ! Deniker a rassemblé les chiffres que l'on possède sur la taille des Tatars en général. Nous allons faire des emprunts à sa consciencieuse analyse ¹⁾. Les Tatars dont il a étudié la taille sont des Tatars de Russie. Les Tatars volgaïques sont de petite ou de très petite taille. 2.696 conscrits des provinces de Kazan et de Samara ont la moyenne de 1^m.609 (Anoutchine) ; d'autre part 3.342 conscrits tatars de toutes les provinces que traverse la Volga ont une taille plus élevée : 1^m.628. Deniker constate que dans la province de Samara les Tatars sont très petits. Au surplus les Tatars qui habitent la rive droite de la Volga paraissent plus petits que ceux de la rive gauche. D'ailleurs, pour ne pas entrer dans trop de détails, on peut résumer les documents fournis par les divers auteurs qui ont mesuré les Tatars de Russie, en un petit tableau (les chiffres sont toujours empruntés à Deniker).

678 Tatars de la province de Kazan (divers auteurs ²⁾)	1 ^m .620
6.567 conscrits tatars (même district)	1 ^m .623 (1 ^m .633)
349 Tatars, distr. de Bouinsk (prov. Simbirsk)	1 ^m .624
110 conscrits, distr. de Kouznetsk (prov. Saratov)	1 ^m .629

En quittant les provinces volgaïques et en allant vers l'ouest, la taille des Tatars augmente en général :

33 Tatars, distr. Kassimov (prov. Riazan) . . .	1 ^m .642
50 Tatars, distr. Elatma (prov. Tambov) . . .	1 ^m .639

¹⁾ J. DENIKER. *La taille en Europe ; 2^{ème} supplément. Les Turco-Tartars et les Caucasiens* Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop. Paris, 1900.

²⁾ On trouvera les noms des savants qui ont effectué les mesures ou qui les ont utilisées dans l'ouvrage de Deniker qui vient d'être cité.

61 Tatars (prov. Oufa)		1 ^m .620
Tatars d'Astrakhan		1 ^m .680
90 Tatars de la Lithuanie		1 ^m .628
303 Tatars de Crimée		1 ^m .664

En extrayant les moyennes de ces deux grands groupes on obtient, pour le premier : Tatars volgaïques : 1^m.626 ; autres Tatars : 1^m.645. La moyenne générale est 1^m.636. La taille moyenne minimum est celle des Tatars de Kazan et aussi des Tatars d'Oufa (1^m.620) ; la taille moyenne maximum est celle des Tatars d'Astrakhan (1^m.680).

Tous ces chiffres marquent bien l'hétérogénéité du groupe Tatar. Ils démontrent déjà, à eux seuls, que le terme tatar est une étiquette ethnique appliquée sur des agglomérations humaines d'origines diverses.

Les Tatars de la Péninsule des Balkans que nous avons étudiés proviennent presque tous de la Dobrodja. Leurs origines géographiques sont variées. Un grand nombre d'entre eux sont venus de la Crimée, mais il en est venu d'ailleurs. N'oublions pas que les Tatars de la Crimée sont eux-mêmes un complexe ethnique. Beaucoup de leurs représentants descendent de la horde du Kiptchak ou des Nogai. Au surplus, nous l'avons déjà vu, la côte méridionale de la Crimée est peuplée par un mélange bigarré de Tatars, de Turcs, de Grecs et autres gens, sans compter les descendants des occupants primitifs, et ces Criméens s'appellent aussi Tatars et une certaine quantité d'entre eux sont aussi venus peupler les villages tatars de la Dobrodja.

* * *

La 215 hommes dont il est question dans cette note ont été séparés par groupes de 10 individus, sériés selon la taille croissante. Nous obtenons 22 groupes (21 de dix hommes et 1 de cinq). Les moyennes de la taille de chacun de ces groupes sont indiquées ci dessous. Nous rappelons qu'aucun choix n'a été fait dans nos registres. Les 253 Tatars ont été sortis de ceux-ci, au fur et à mesure que nous les rencontrions.

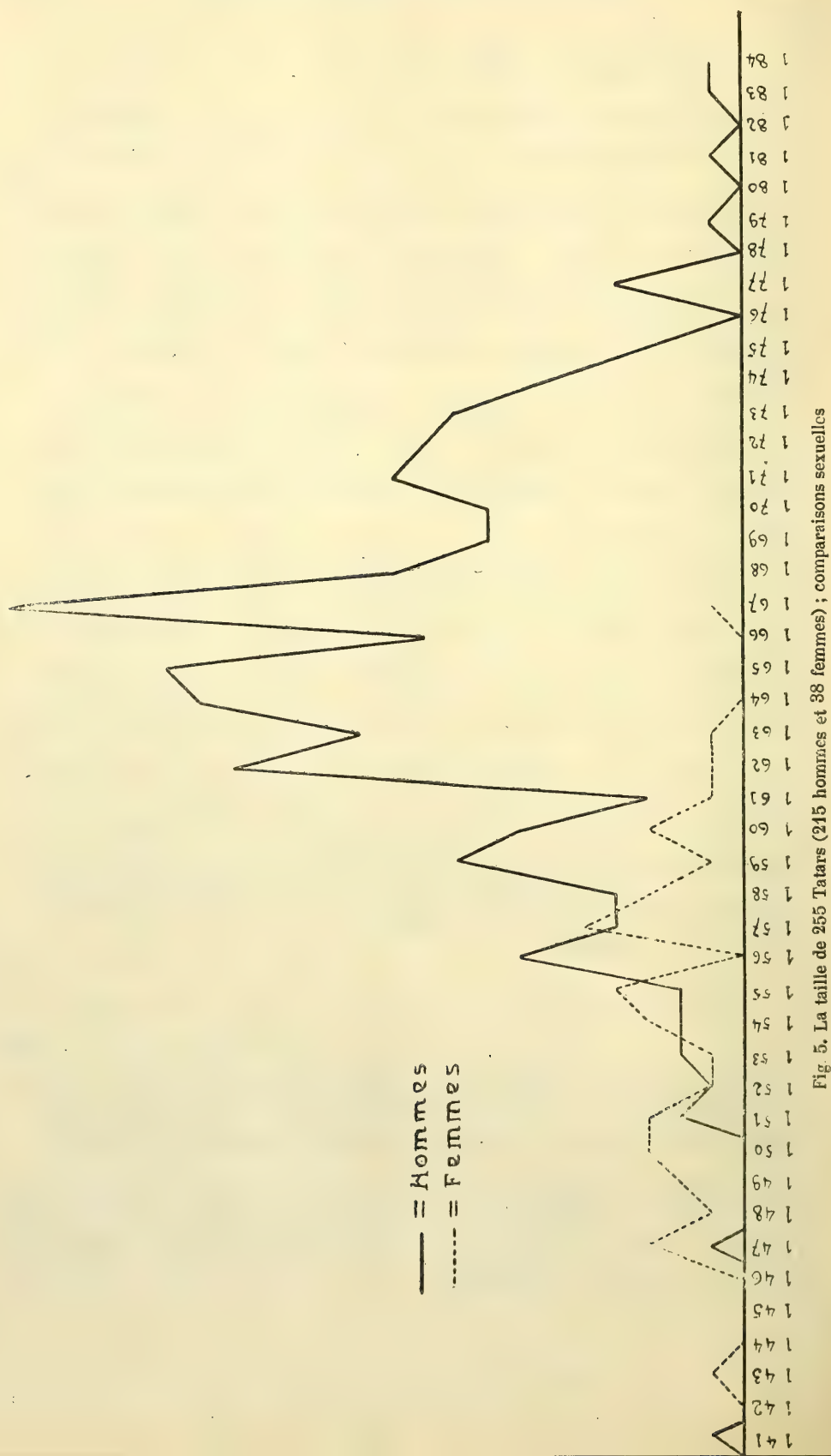


Fig. 5. La taille de 255 Tatars (215 hommes et 38 femmes) ; comparaisons sexuelles

Taille moyenne des groupes de 10 hommes :

1	1 ^m .514	12	1 ^m .664
2	1 ^m .564	13	1 ^m .670
3	1 ^m .583	14	1 ^m .674
4	1 ^m .598	15	1 ^m .680
5	1 ^m .615	16	1 ^m .691
6	1 ^m .623	17	1 ^m .704
7	1 ^m .630	18	1 ^m .713
8	1 ^m .639	19	1 ^m .724
9	1 ^m .642	20	1 ^m .733
10	1 ^m .650	21	1 ^m .754
11	1 ^m .657	22	1 ^m .812

On voit déjà, par les proportions des groupes de petites tailles et de grandes tailles, que l'élément ethnique que nous examinons est un complexe ethnique.

La *taille moyenne* des 215 hommes est 1^m.657. Cette moyenne est comprise entre les extrêmes suivants : 1^m.410 et 1^m.842. (La moyenne des deux extrêmes = 1^m.67). Tout à l'heure, nous avons rassemblé en deux groupes les chiffres empruntés à Deniker : Tatars volgaïques, 1^m.626 ; Tatars d'autres lieux 1^m.645. La taille moyennes des Tatars de la Dobrodja est supérieure à celle de ces deux groupements ; elle est supérieure de deux centimètres à la taille moyenne des Tatars en général. Parmi les séries provenant de régions diverses, nous trouvons l'une d'elles bien rapprochée de notre propre série. Ce sont justement les Tatars de Crimée dont la taille moyenne est 1^m.664, donc légèrement supérieure à celle des Tatars de Dobrodja. Nous avons dit que ces derniers étaient issus de groupes tatars divers. Si leurs caractères moyens (en l'espèce la stature), sont un peu différents de cette autre agglomération complexe que sont les Tatars de Crimée, on peut se représenter simplement que les diverses familles ancestrales ne se sont pas mêlées dans les mêmes proportions pour constituer : d'un côté les Tatars de Dobrodja, de l'autre les Tatars de la presqu'île pontique. Il ne semble pas qu'il soit nécessaire de chercher plus loin la différence constatée.

Répartition des 215 tailles masculines.

	Individus
Petites tailles	37 soit le 17,2 ⁰ / ₁₀
Tailles au-dessous de la moyenne	53 — 24,6 ⁰ / ₁₀
Tailles au-dessus de la moyenne.	28 — 12,9 ⁰ / ₁₀
Grandes tailles.	97 — 45,1 ⁰ / ₁₀

La prédominance des tailles au-dessus de la moyenne et des grandes tailles est manifeste mais elles ne dépassent pas beaucoup la moitié de la série. A elles deux, elles représentent le 58⁰/₀. Les proportions indiquées dans ce tableau marquent bien l'hétérogénéité du groupe tatar. Selon la nomenclature de Topinard, les Tatars appartiendraient, par leur taille moyenne, au groupe des tailles au-dessus de la moyenne, mais juste à la limite de celles-ci et des tailles au-dessous de la moyenne.

Par leur taille, les Tatars sont déjà très différents des Turcs avec lesquels certains auteurs ont la tendance de les grouper. 300 Turcs que j'ai mesurés moi même dans la Dobrodja m'ont donné la taille moyenne 1^m 679 supérieure de plus de deux centimètres à la taille moyenne des Tatars. On verra mieux encore la différence entre ces deux groupes ethniques en reprenant la nomenclature ci-dessus qui donne aux Tatars 58⁰/₀ de tailles au dessus de la moyenne et de grandes tailles. Les Turcs, eux, ont cette proportion portée à 75.8⁰/₀.

II. Le Buste et les jambes

Nous composons pour représenter ces deux segments principaux de la taille totale, des groupes de 10 hommes.

Groupes	Hauteur du buste	Longueur des jambes	Groupes	Hauteur du buste	Longueur des jambes
1	819 ^{mm.}	695 ^{mm.}	13	888 ^{mm.}	782 ^{mm.}
2	824 ^{mm.}	740 ^{mm.}	14	884 ^{mm.}	790 ^{mm.}
3	848 ^{mm.}	735 ^{mm.}	15	904 ^{mm.}	776 ^{mm.}
4	856 ^{mm.}	742 ^{mm.}	16	896 ^{mm.}	795 ^{mm.}
5	852 ^{mm.}	763 ^{mm.}	17	898 ^{mm.}	805 ^{mm.}
6	866 ^{mm.}	757 ^{mm.}	18	905 ^{mm.}	808 ^{mm.}
7	871 ^{mm.}	759 ^{mm.}	19	913 ^{mm.}	811 ^{mm.}
8	873 ^{mm.}	766 ^{mm.}	20	903 ^{mm.}	830 ^{mm.}
9	881 ^{mm.}	761 ^{mm.}	21	912 ^{mm.}	842 ^{mm.}
10	867 ^{mm.}	783 ^{mm.}	22	926 ^{mm.}	886 ^{mm.}
11	881 ^{mm.}	776 ^{mm.}	Moyennes :	879 ^{mm.}	780 ^{mm.}
12	885 ^{mm.}	779 ^{mm.}			

En composant deux groupes des 100 hommes et un dernier groupe de 15—selon la taille croissante—nous trouvons :

	Hauteur du buste	Longueur des jambes
Premier groupe . . .	855 ^{mm.} 7	750 ^{mm.} 1
Deuxième groupe . . .	895 ^{mm.} 5	795 ^{mm.} 2
Troisième groupe . . .	919 ^{mm.}	863 ^{mm.}

Les irrégularités que l'on constatait dans les chiffres représentant les groupe de 10 hommes disparaissent complètement.

Le rapport de la hauteur du buste à la taille totale de chacun des trois groupes ci dessus et le rapport de la longueur des jambes, calculé de la même manière, sont indiqués dans les colonnes respectives et pour les trois groupes ci-dessus.

Rapport B. à Taille	R. Jambes à Taille
53.28	46.70
52.97	47.02
51.55	48.45

La moyenne du premier de ces rapports pour la série totale des 215 hommes est 52.60. Cella du second est de 47.40. Les hommes provenant de l'Asie antérieure chez qui nous avons déjà étudié ce caractère ont fourni des chiffres qui se rapprochent sensiblement de ceux là. Ainsi les Lazes (52.61) les Turcs Osmanli 52.36), les Tsiganes (52.14). Ce sont les Kurdes qui s'éloignent le plus de ces chiffres (51.77).

III. La grande Envergure

Groupes de 10 hommes selon la taille croissante :

	Grande Envergure		Grande Envergure
1	1567 ^{mm.}	12	1737 ^{mm.}
2	1595 ^{mm.}	13	1703 ^{mm.}
3	1602 ^{mm.}	14	1778 ^{mm.}
4	1628 ^{mm.}	15	1730 ^{mm.}
5	1639 ^{mm.}	16	1725 ^{mm.}
6	1696 ^{mm.}	17	1736 ^{mm.}
7	1710 ^{mm.}	18	1764 ^{mm.}
8	1697 ^{mm.}	19	1756 ^{mm.}
9	1680 ^{mm.}	20	1775 ^{mm.}
10	1676 ^{mm.}	21	1753 ^{mm.}
11	1689 ^{mm.}	22	1854 ^{mm.}

Dans tous ces groupes, sauf le 21^{ème} le chiffre de la grande envergure dépasse celui de la taille. Dans le vingt et unième groupe les deux longueurs sont équivalentes.

La grande envergure est une mesure soumise a bien des variations qui sont sous la dépendance du sujet sur qui le mesure est prise. Elle n'a guère d'intérêt que par les chiffres des moyennes basées sur des nombres assez grands.

La grande envergure moyenne est de 1701 millimètres.

Elle est, dans les groupes de 100 et de 15 (voir ci-dessus):

Premier groupe. 1649^{mm.}

Deuxième groupe 1733^{mm.}

Troisième groupe 1803^{mm.}

Le rapport de la grande envergure de chacun de ces groupes à la taille est:

1 102.7

2 102.4

3 101.1

Pour la série des 215 Tatars, la moyenne de ce rapport est 102.3. Ce chiffre est le plus bas de tous ceux que nous avons trouvés, jusqu'à présent, chez les populations de l'Asie antérieure (Tsiganes 104.6; Kurdes 104.1; Lazes 103.8; Turcs 103.3). Il permettrait de dire que les Tatars ne possèdent pas de longs bras relativement à la grandeur de leur corps.

IV. Les diamètres crâniens D. A. P.; D. M.; et D. T. et l'indice céphalique.

Groupes	D. A. P.	D. M.	D. T.	Indice céphalique
1	178 ^{mm.} 4	177 ^{mm.} 4	151 ^{mm.} 4	84.90
2	184 ^{mm.} 7	184 ^{mm.} 3	154 ^{mm.} 3	83.71
3	183 ^{mm.} —	182 ^{mm.} 6	156 ^{mm.} 4	85.58
4	184 ^{mm.} 8	183 ^{mm.} 7	154 ^{mm.} 5	83.63
5	184 ^{mm.} 8	182 ^{mm.} 9	154 ^{mm.} 7	83.87
6	188 ^{mm.} 1	186 ^{mm.} 9	157 ^{mm.} 2	83.73
7	185 ^{mm.} 9	183 ^{mm.} 6	156 ^{mm.} 7	84.41
8	184 ^{mm.} 4	182 ^{mm.} 3	153 ^{mm.} 8	83.97
9	183 ^{mm.} 7	182 ^{mm.} 5	155 ^{mm.} 2	84.64
10	183 ^{mm.} 3	182 ^{mm.} 1	153 ^{mm.} 1	83.63
11	183 ^{mm.} 9	181 ^{mm.} 9	152 ^{mm.} 1	82.77
12	190 ^{mm.} 3	188 ^{mm.} —	155 ^{mm.} —	81.54
13	186 ^{mm.} 9	185 ^{mm.} 7	154 ^{mm.} 3	82.71
14	188 ^{mm.} 7	186 ^{mm.} 4	154 ^{mm.} —	81.66
15	185 ^{mm.} 6	183 ^{mm.} 1	154 ^{mm.} 1	83.70
16	185 ^{mm.} 1	183 ^{mm.} 4	152 ^{mm.} 5	82.41
17	182 ^{mm.} 6	181 ^{mm.} —	157 ^{mm.} 1	86.09
18	190 ^{mm.} 6	188 ^{mm.} 7	156 ^{mm.} 3	82.05
19	187 ^{mm.} 9	186 ^{mm.} 2	152 ^{mm.} 1	81.14
20	187 ^{mm.} 7	185 ^{mm.} —	154 ^{mm.} 8	82.60
21	188 ^{mm.} 9	186 ^{mm.} 8	155 ^{mm.} 1	82.18
22	189 ^{mm.} 8	188 ^{mm.} 8	156 ^{mm.} 8	82.75
Moyennes. .	185 ^{mm.} 86	184 ^{mm.} 2	154 ^{mm.} 61	83.80

Le diamètre métopique (D. M.) est moins développé que le diamètre antéro-postérieur maximum. Ce qui est un fait général chez les hommes.

En composant deux groupes = un de 100 hommes, l'autre des 115 qui restent, on trouve les diamètres moyens :

100 hommes .	184 ^{mm} .11	182 ^{mm} .83	154 ^{mm} .73	
115 hommes .	187 ^{mm} .33	185 ^{mm} .42	154 ^{mm} .52	

Les 100 hommes du premier groupe sont les moins grands ; les 115 derniers sous les plus grands de la série totale.

On remarquera que le diamètre antéro-postérieur maximum et le diamètre métopique augmentent au fur et à mesure de la taille croissante. Au contraire, le diamètre transversal est absolument plus petit chez les hommes les plus grands. C'est ce qui explique ce qu'un coup d'oeil rapide donné à la colonne contenant les indices céphaliques faisait apercevoir : l'indice céphalique paraît diminuer de valeur en allant vers le bas de la colonne. Il diminue en effet. Si je prends les 100 premiers Tatars et les 100 derniers j'obtiens les indices 84.10 et 82.72.

IV.—L'indice céphalique

En considérant d'abord les moyennes des groupes de 10 hommes, on constate que sur 22 groupes il y en a 3 qui sont méso-céphales ; 14 qui sont sous-brachycéphales ; 4 qui sont brachycéphales et un qui est hyperbrachycéphale. La note ethnique dominante est donc nettement la sous-brachycéphalie.

L'indice céphalique moyen des 215 hommes est 83,34. Cet indice moyen s'élève à 83,80 si on le calcule par l'addition des indices individuels. Cette moyenne est comprise entre le minimum 73,27 et le maximum 93,68. L'indice moyen indique, selon la nomenclature de Deniker, la sous-brachycéphalie.

Les documents concernant l'indice céphalique des Tatars ne sont pas nombreux. Ils proviennent presque tous des Tatars habitant la Russie. Une série, cependant, a été étudiée en Bulgarie par Bassanowitch ; elle est composée de Tatars émigrés de Crimée ¹⁾.

¹⁾ On trouve la bibliographie dans : J. DENIKER. — *L'indice céphalique en Europe*, Paris, 1899.

Dans la carte qu'il a dressée, de la répartition de l'indice céphalique en Europe, Deniker reporte »l'indice donné par Lygin,

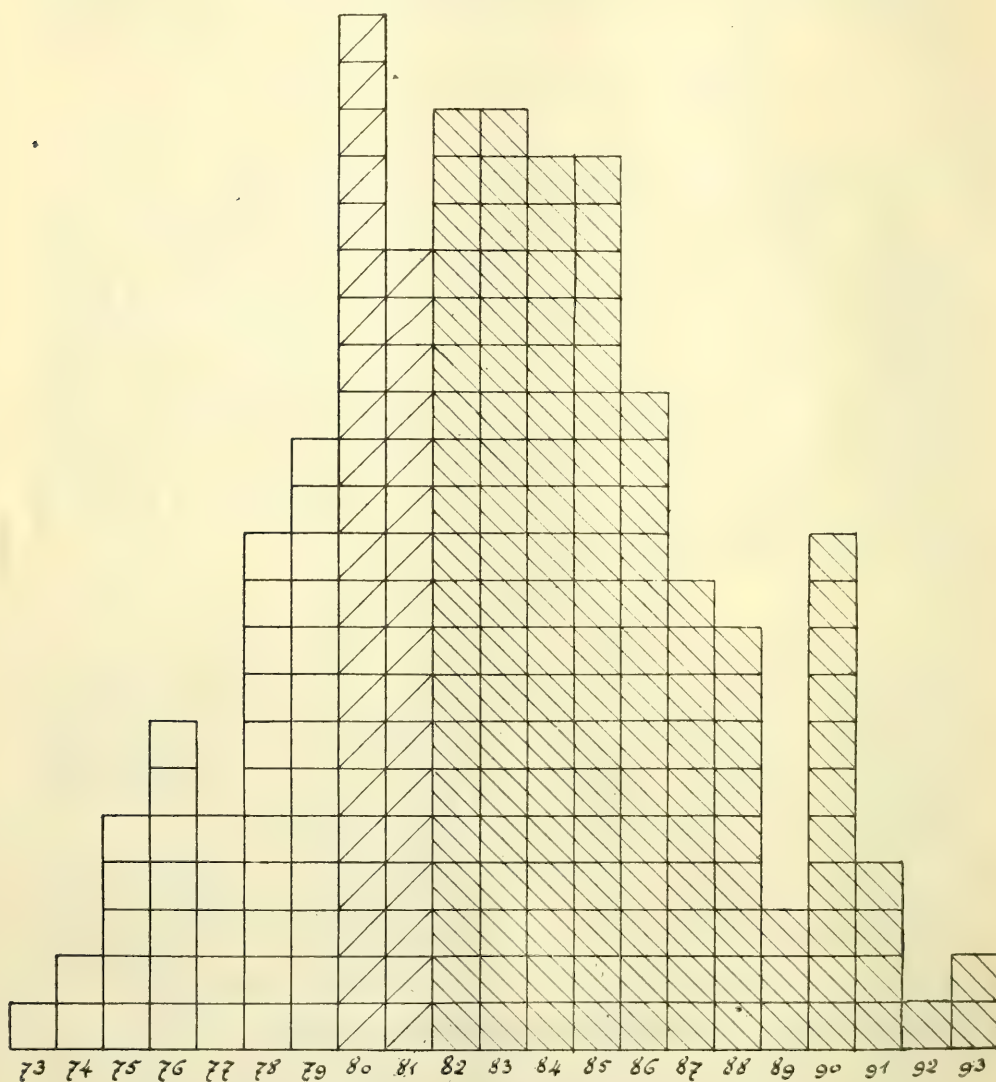


Fig. 6. Indice céphalique de 215 Tatars (hommes) mesurés dans la Dobroddja.

tout en le trouvant trop faible». Cet indice est fourni par les Tatars Nogai des steppes et des montagnes de la Crimée. 53 indi-

vidus mesurés par Lygin, donnent un indice mésocéphale (80,8). A côté de cette série, Deniker indique d'autres chiffres. C'est d'abord l'indice 82,8 (sous-brachycéphale) de 30 Tatars du gouvernement de Riazan, mesurés par Benzenger; puis les indices 83,9 et 82,7 pour une série de 13 crânes mesurés par Malief et une autre série de 8 crânes mentionnés par Quatrefages et Hamy: l'indice moyen est 83,4 (modifications faites); il est aussi sous-brachycéphale. Et il s'agit ici de Tatars de Kazan.

Les Tatars (venus de Crimée), mesurés par Bassanowitch en Bulgarie, sont brachycéphales (indice 85). En outre, 82 Tatars des steppes étudiés par Merejkovsky, ont donné l'indice 84,5; mais les mesures n'étant pas identiques aux autres, une correction est nécessaire et Deniker ramène l'indice à 83.

Les Criméens ou Tauridiens méridionaux — qui sont des hommes très mélangés — sont des hyperbrachycéphales: 86,5 pour la série de 35 hommes de Kharouzin et 86,2 pour la série d'Ikov (81 hommes).

90 Tatars de Lithuanie, (ceux de Dobrodja sont, dit-on, en partie, descendants de ces Tatars) examinés par Talko-Hryniewicz ont donné à cet auteur, l'indice moyen 81-82 à la limite de la mésocéphalie et de la sous-brachycéphalie ¹⁾.

En résumé, si nous faisons abstraction des Tauridiens méridionaux, nous nous trouvons en face de quelques séries qui — à l'exception des Tatars de Bulgarie mesurés par Bassanowitch — sont toutes sous-brachycéphales ou (Tatars de Lithuanie) à la limite de ce caractère.

Notre série est numériquement plus importante que toutes les autres réunies (les Tauridiens mis à part). L'indice céphalique moyen qu'elle exprime a quelque chance d'être définitif. Et il marque également la sous-brachycéphalie.

Nous pouvons donc conclure — au moins pour ce qui concerne les hommes — que les Tatars ont un indice moyen sous-brachycéphale.

¹⁾ L'opuscule de Talko-Hryniewicz (en russe) a été résumé par Zaborowski: *Tatars de la Lithuanie*, Revue anthropologique, Paris, 1913.

Répartition des indices individuels :

	Hommes	Proportions
Hyperdolichocéphales	8 soit le	3,7 %
Dolichocéphales	12 —	5,5 %
Sous-dolichocéphales	24 —	11,1 %
Mésocéphales	39 —	18,1 %
Sous-brachycéphales	47 —	18,6 %
Brachycéphales	38 —	17,6 %
Hyperbrachycéphales	54 —	25,1 %

Cette répartition modifie l'indication ci-dessus, fournie par l'indice céphalique moyen. Ce sont les crânes hyperbrachycéphales qui sont représentés le plus fréquemment. Les crânes à formes dolichocéphales sont relativement rares. Ce n'est, dans tous les cas, pas de ce côté que tend la forme crânienne des Tatars. Les sous brachycéphales (cette forme céphalique est celle de la moyenne du groupe) représentent les 18,6 % de la totalité de la série. Les mésocéphales sont dans la même proportion. Ce tableau indique nettement le complexe ethnique auquel nous avons affaire.

Groupe dolichocéphale	20,3 %
Groupe brachycéphale	61,3 %

La brachycéphalie sert donc bien réellement à représenter la qualité ethnique des Tatars.

En somme, les 215 indices étudiés ci-dessus sont la confirmation de ce qu'un examen superficiel permet de constater. Au point de vue anthropologique le terme de tatar est certainement appliqué à des hommes d'origines diverses. C'est là d'ailleurs, un phénomène qui est presque général chez les groupes Européens, et, autant qu'on peut le savoir, chez un assez grand nombre de populations de l'Asie antérieure. Ce qu'il y a d'intéressant, dans le cas qui nous occupe ici, c'est que le «ramassis» ethnique que les Tatars représentent a été composé à l'aide d'individus en grande majorité brachycéphales. Les hordes tatares primitives devaient être à l'origine formées d'éléments brachycéphales; ceux qui représentent la physionomie ethnique de l'Asie antérieure. Mais d'où proviennent les types dolichocéphales tatars? L'invasion tatare avait-elle déjà

recruté ces Dolichocéphales au moment de son départ ou de ses départs? Ou ces Dolichocéphales représentant-ils des hommes »tatarisés« en cours de route? Lorsque nous posséderons une carte ethnique, de l'Asie occidentale et de l'Europe orientale, mais une carte détaillée, la réponse peut-être pourra être donnée.

Dans la carte de Deniker, on trouve par-ci, par-là, dans les territoires du Caucase et de la Volga supérieure des groupes humains dolichocéphales ou sous-dolichocéphales.

Les Tatars Aderbeïdjani sont indiqués comme dolichocéphales et sous-dolichocéphales. Les Tatars volgaïques et les Tatars de Crimée sont mentionnés comme mésocéphales. Mais nous savons que ces populations ne sont mésocéphales que comme caractère de la moyenne. Et cette mésocéphalie est obtenue à l'aide d'une proportion probablement assez grande d'individus dolichocéphales.

Mais ce n'est pas résoudre la question que de constater déjà le mélange ethnique chez les groupes tatars autres que ceux de la Dobrodjâ.... Pour le moment la réponse n'est pas possible.

Dans *Crania ethnica*, de Quatrefages et Hamy, indiquent déjà la variété dans les caractères anthropologiques des Tatars. Pour eux, les populations mêlées des gouvernements orientaux de la Russie d'Europe désignées habituellement sous le non commun de Tatares, sont plutôt issues d'un mélange turco-finnois que du mélange turco-mongol.

»Chez tous les hommes que nous avons pu voir dans un récent voyage à Nijni-Novgorod, les formes de la tête et du visage nous ont semblé presque exclusivement turques, avec certaines atténuations que nous attribuons à l'influence des Finnois du Volga. Les huit crânes dont nous donnons les mesures et dont cinq viennent de nous être adressés par Mr. Malieff de Kazan, ont pour indice céphalique 80.68 et sont, par conséquent, à peu près à la limite de la sous-brachycéphalie. Le Tartar de Crimée du docteur Monnier que nous avons laissé à part est même un peu moins que mésaticéphale (indice céphalique 77.45). Les autres caractères vont aussi s'atténuant, si bien que l'on passe par des transitions presque insensibles du type turc au type finnois et au type slavo-finnois.

L'étude des crânes turco-mongols avait déjà conduit Blumenbach à des conclusions analogues. Le crâne de cosaque du Don et deux

crânes de Kirghizes-Kazaks dont il était question plus haut et que lui avait procurés le baron de Asch faisaient, en effet, à ses yeux, le passage de la variété mongolique à la caucasique et le Tatar de Kazan, qu'il devait au même donateur, lui paraissait rentrer sans difficulté dans cette dernière¹⁾«.

Les huit crânes de Quatrefages et Hamy et les trois crânes de Blumenbach nous paraissent aujourd'hui de minces documents pour caractériser aussi bien l'homogénéité que l'hétérogénéité d'un groupe humain. Toutefois il est intéressant de constater que ces auteurs avaient déjà nettement remarqué que le type ethnique du Tatar n'est pas uniquement celui du Tatar mongol. Mais de Quatrefages et Hamy croyaient à un mélange de sang entre les Turcs, les Finnois et les Mongols, avec des proportions diverses qui devaient fournir d'un côté le type turco-finnois, de l'autre le type turco-mongol. Ce qui serait intéressant, c'est de savoir à quel moment ce mélange s'est opéré. Avait-il déjà eu lieu en Asie avant l'émigration tatare? A-t-il eu lieu plus tard, après l'arrivée en Europe?

Avant que les anthropologistes aient commencé à démontrer par des mesures et par des descriptions précises que les Tatars sont loin de représenter un groupe humain homogène, la notion que ce peuple est composé d'un complexe ethnique avait été saisie et exprimée par quelques voyageurs. Dans l'introduction de ce mémoire, nous en avons déjà donné quelques preuves. Par exemple, les Nogais ont été, par tous les observateurs, considérés comme les descendants véritables des Mongols. C'est ainsi que Clarke écrit : »Les Nogays, peuple très différent des Tatars de Crimée peuvent se distinguer au premier coup d'œil par leur petite taille, la couleur de leur teint d'un cuivre foncé, quelquefois presque noir : ils ont, avec les Lapons une ressemblance très frappante; leurs habillements et leurs mœurs paraissent cependant plus sauvages. Très probablement les Lapons et les Tatars Nogays viennent d'une même souche; il serait à la vérité difficile de détailler aujourd'hui les circonstances particulières de leur origine. Le Tartare de Crimée a une expression de figure beaucoup plus fière, il est plus civilisé, d'une physionomie plus heureuse et souvent il a des manières très enga-

¹⁾ De QUATREFAGES et HAMY, *Crania ethnica. Les crânes des races humaines*, Paris 1882.

geantes». Clarke indique lui même que Pallas a distingué particulièrement deux races de Tartares, les Nogays et les Montagnards.

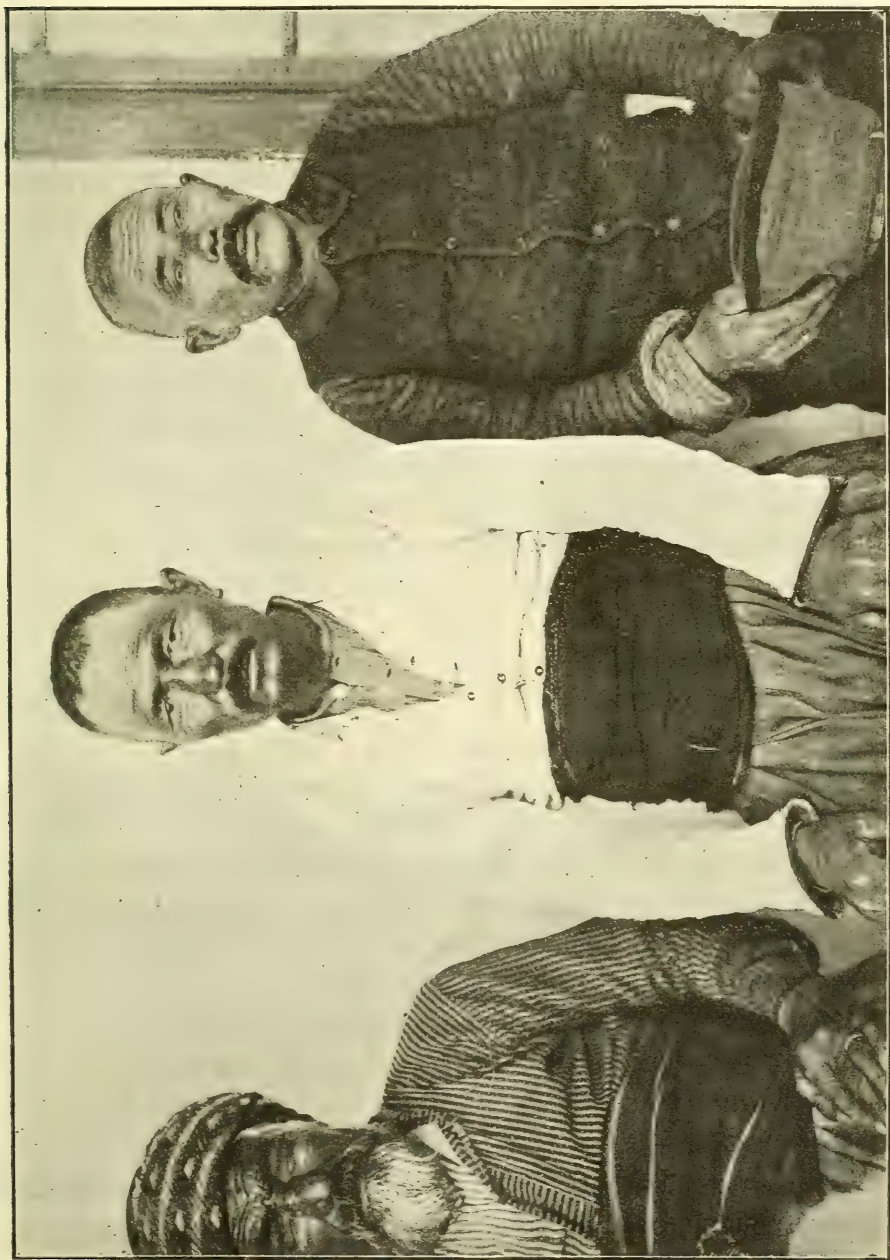


Fig. 7. Tatars de Dobro Ija de types mongoloïdes. (Biul-Biul).

Phot. Pittard.

Il ajoute que ces derniers lui ont paru ressembler d'extérieur aux Turcs et aux Tartares de Kostroma et de Jaroslaf. «Les premiers

sont beaux de leur visage et bien faits de leur personne, ressemblent aux Tartares de la Russie s'adonnent à l'agriculture et au commerce: ici, aussi bien que dans la partie septentrionale, ils paraissent décidément différents des Nogays et des autres tribus mongoles. Les Nogays de Crimée ont, toutefois, beaucoup amélioré leur race par des mariages avec les habitants primitifs; ils sont de meilleure mine et plus grands que ceux du nord de la porte d'or. Les montagnards, même les plus âgés, portent de grandes barbes touffues; les Tartares de la plaine n'ont ordinairement au menton que quelques poils clairsemés». Quelques-uns des traits principaux de cette description seront examinés dans les chapitres suivants. A propos des femmes, Clarke ajoute qu'elles ont «les traits très francs et très beaux, des yeux et des cheveux noirs et le nez aquilin...»

Je ne crois pas que l'on puisse dire, à l'exemple de Clarke¹⁾, que les Nogaï représentent, en quelque sorte exclusivement, parmi l'ensemble des Tatars, le type mongol. Si les nombreux Tatars que j'ai examinés dans la Péninsule des Balkans, notamment dans la Dobrodja, ont fidèlement gardé—j'entends dans le sens de leur hérédité physique—le souvenir de leurs hordes primitives, on peut simplement dire que la horde des Nogaï était composée par un élément ethnique dans lequel la proportion des Tatars mongoïdes paraît être plus élevée que chez les autres Tatars.

En réalité tous les groupes Tatars présentent, à des degrés divers, des types mongoïdes et des types turcs. A quel moment ce mélange s'est-il formé? Est-il le résultat de mariages entre ces deux types principaux, consommés au cours des générations qui se sont succédées depuis l'invasion du XIII^e siècle? Représente-t-il la physionomie ethnique du groupe, telle qu'elle aurait toujours existé? On comprend qu'il est tout à fait impossible de le savoir. Nous ne connaissons pas quel était, au moment où débutait le mouvement des hordes tatares, la proportion, dans ces hordes, des Tatars et des Tatarisés.

Il me semble qu'on peut appliquer, à tous les groupes Tatars le raisonnement que nous avons déjà exprimé il y a quelques années²⁾.

¹⁾ ED. DAN. CLARKE. *Voyage en Russie, en Tartarie et en Turquie*, trad. Paris, 1813, T. III.

²⁾ EUGÈNE PITTARD: *Ethnologie de la Péninsule des Balkans*. Mémoires Soc. de géographie Genève, 1904.

La diversité que l'on constate chez les Tatars—et qui est—nous l'avons vu—réelle pour tous les groupes—proviendrait de causes



Fig. 6. Tatars de types mongoloïdes. (Les mêmes que ceux de la figure précédente)

Phot. Pittard.

toutes naturelles. Il faut, pour la comprendre, remonter à la grande invasion, non pas mongole, mais mongoloïde, du XIII^e

siècle. On sait déjà que les bandes guerrières conduites par Genghis-Khan n'étaient pas seulement composées de Mongol. Au surplus elles ne pouvaient pas être considérables. Elles n'auraient pu l'être ¹⁾. Mais en admettant même que ces bandes humaines aient été composées exclusivement de Mongols, leur physionomie ethnique a du rapidement changer. Les vides creusés dans la masse mongoloïde par les faits de guerre étaient, sans cesse, comblés par les populations envahies. Celles-ci n'avaient guère autre chose à faire qu'à suivre leurs vainqueurs, afin de participer à leurs succès économiques et politiques. Les vaincus, on simplement les »traversés«, fuyaient leurs terres dévastées pour chercher une compensation dans la conquête. Or, ces population »comblantes« ont été surtout des Touraniens, des Turcs. Dès lors, on se représente assez bien la physionomie ethnique de la masse humaine en question, une fois fixée, de la horde du Kiptchak, par exemple. C'est le type turc qui domine-ou plutôt les types turcs. A côté d'eux, existent des éléments mongols ou mongoloïdes, descendants du type originel, devenu la minorité, et d'autres éléments, ceux-là métissés, des Turco-Mongols.

Les Tatars actuels sont donc surtout des Turcs et de Tatarisés. Ça et là, au milieu d'eux, se retrouve la survivance du Mongol, soit sous sa forme ancestrale, plus moins complète, plus ou moins pure, soit représentée par un ou plusieurs de ses caractères morphologiques transmis aux Turcs tatarisés (pommettes plus saillantes, rareté du poil, etc.).

Un fleuve qui reçoit des affluents provenant de régions géologiques variées, transporte des alluvions diverses, les siennes et celles des autres cours d'eau qu'il reçoit. Il les mêle dans son cours, et les dépose toutes ensemble à son embouchure. Le fleuve originel de l'invasion tatar a présenté ce caractère. Au début, il pouvait être composé par les seuls éléments mongols ou mongoloïdes. Au fur et à mesure de sa marche vers l'ouest il déposait ses propres éléments, mais grâce à l'apport continu des populations »comblantes« il maintenait néanmoins sa puissance. A la fin de sa course, les éléments étrangers prédominaient.

Avant de quitter l'indice céphalique, j'aimerais dire deux mots

²⁾ ELISÉE RECLUS l'explique très bien. Voir *l'Asie Russe*. Paris, 1882.

d'un rapport que j'ai essayé d'établir, il y a quelques années, entre cet indice et la taille, et qui peut s'exprimer de cette manière : L'indice céphalique diminue au fur et à mesure que s'élève la taille ¹⁾. Depuis, j'ai eu l'occasion de confirmer l'existence de ce rapport. Nos séries étant toujours arrangées selon la taille croissante, il n'est pas difficile de le chercher.

Je laisse de côté les femmes tatars qui sont trop peu nombreuses et je considère simplement les séries masculines :

	Taille	Ind. céphalique
Les 100 premiers	1 m. 605	84,19
Les 100 suivants	1 620	82,66
Les 15 derniers	1 783	82,48

On ne doit conserver que les deux premières séries. La troisième—qui, d'ailleurs, montre aussi une confirmation de ce que nous avons trouvé—et trop faible. Notre série de Tatars vient, après d'autres séries (les Tsiganes, les Albanais les Lazes, les Turcs) appuyer l'observation rappelée ci-dessus : Dans un groupe ethnique donné, l'indice céphalique diminue au fur et à mesure que la taille s'accroît.

V. La largeur du front et la hauteur du crâne

Groupes	Frontal minimum	Hauteur du crâne	Groupes	Frontal minimum	Hauteur du crâne
1	110 ^{mm.} 1	123 ^{mm.} 2	13	112 ^{mm.} 1	128 ^{mm.} 9
2	110 ^{mm.} 6	127 ^{mm.}	14	113 ^{mm.}	127 ^{mm.} 6
3	111 ^{mm.}	122 ^{mm.} 4	15	113 ^{mm.} 6	125 ^{mm.} 4
4	111 ^{mm.} 9	127 ^{mm.} 9	16	111 ^{mm.} 7	128 ^{mm.} 7
5	111 ^{mm.} 6	125 ^{mm.} 5	17	112 ^{mm.} 4	127 ^{mm.} 4
6	114 ^{mm.} 8	128 ^{mm.} 2	18	114 ^{mm.} 9	126 ^{mm.} 6
7	112 ^{mm.} 1	125 ^{mm.} 8	19	114 ^{mm.} 5	125 ^{mm.} 9
8	111 ^{mm.} 1	123 ^{mm.} 2	20	114 ^{mm.} 6	124 ^{mm.} 8
9	113 ^{mm.} 8	125 ^{mm.} 6	21	113 ^{mm.} 4	130 ^{mm.} 2
10	111 ^{mm.} 5	123 ^{mm.} 9	22	114 ^{mm.} 6	129 ^{mm.} 2
11	110 ^{mm.} 1	125 ^{mm.} 5	Moyennes :	112 ^{mm.} 65	126 ^{mm.} 46
12	114 ^{mm.} 9	128 ^{mm.} 7			

¹⁾ EUGÈNE PITTARD, *Influence de la taille sur l'indice céphalique dans un groupe ethnique relativement pur*. Bull. et Mém. Soc. d'Anthrop. Paris, 1905.

Ces deux diamètres augmentent en fonction de l'augmentation de la taille :

Les 100 premiers	111 ^{mm.} 85	125 ^{mm.} 27
Les 115 derniers	113 ^{mm.} 32	127 ^{mm.} 41

Les rapports, à la stature, de ces deux dimensions craniennes sont:

6.79 et 7.63

Par rapport à la hauteur du buste:

12.8 et 14.3

Avec le diamètre auriculo-bregmatique, il est possible d'essayer un calcul dont je n'ignore pas la signification incertaine. C'est de multiplier les unes par les autres les trois dimensions principales du crâne D. A. P; D. T; et Hauteur. Nous obtenons ainsi un chiffre qui peut être comparé dans les divers groupes ethniques. J'obtiens pour les Tatars : 3630....

VI. Indices verticaux de longueur et de largeur et Indice fronto-transversal

Groupes	Indices vert. long.	Ind. vert. larg.	Ind. front. transv.	Groupes	Indices vert. long.	Ind. vert. larg.	Ind. front. transv.
1 . . .	69.01	81.46	66.06	13 . . .	68.96	83.12	71.24
2 . . .	68.76	82.47	71.51	14 . . .	67.62	82.47	73.38
3 . . .	68.89	78.21	70.97	15 . . .	67.55	81.17	73.72
4 . . .	69.21	82.47	72.43	16 . . .	69.53	84.21	73.25
5 . . .	67.97	81.17	72.14	17 . . .	69.77	80.89	71.63
6 . . .	68.25	81.53	73.02	18 . . .	66.42	80.77	73.51
7 . . .	67.67	80.13	71.54	19 . . .	67.—	82.24	75.13
8 . . .	66.82	80.39	72.24	20 . . .	66.49	80.52	74.09
9 . . .	68.30	80.65	73.32	21 . . .	68.93	83.87	73.11
10 . . .	67.59	80.39	73.15	22 . . .	68.18	82.69	73.09
11 . . .	68.24	82.24	72.39	Moyennes:	68.14	81.52	72.50
12 . . .	67.73	82.58	74.13				

Comparaison de ces trois indices avec ceux obtenus sur trois groupes d'Asiatiques:

152 Lazes .	66.62	77.79	72.40
63 Kurdes.	69.48	80.24	72.83
200 Turcs .	67.65	82.36	73.38

Les Tatars, peuple hétérogène, venu d'Asie ne s'écartent pas beaucoup, dans les caractères examinés ci dessus, des autres

groupes d'Asiates qui, comme lui (les Turcs Osmanli, pour le moins) ne sont pas des groupes ethniques purs.

VII. Les caractères de la face. La hauteur et la largeur de la face

Il s'agit ici de la face en général ; les dimensions spéciales du nez, de la bouche, des yeux, de l'oreille, seront indiquées a part.

La hauteur qui est comprise de l'ophryon au point mentonnier, n'est pas toujours facile à mesurer chez les Tatars.

J'ai noté, en effet, dans mes registres, un grand nombre de cas où le menton des Tatars était récurrent.

J'ai déjà dit à plusieurs reprises combien l'ophryon est un mauvais point singulier. Je suis obligé de le conserver à cause des comparaisons ethniques par j'ai entreprises.

Groupes	B. J.	B. Z.	O. M.	O. A.	O. N.
1	131 ^{mm.8}	139 ^{mm.3}	146 ^{mm.7}	97 ^{mm.5}	80 ^{mm.7}
2	135 ^{mm.7}	141 ^{mm.4}	147 ^{mm.9}	99 ^{mm.5}	81 ^{mm.2}
3	132 ^{mm.6}	142 ^{mm.1}	146 ^{mm.2}	97 ^{mm.}	78 ^{mm.6}
4	132 ^{mm.3}	141 ^{mm.7}	147 ^{mm.6}	98 ^{mm.3}	79 ^{mm.9}
5	133 ^{mm.6}	142 ^{mm.4}	147 ^{mm.5}	100 ^{mm.2}	82 ^{mm.}
6	136 ^{mm.2}	145 ^{mm.4}	154 ^{mm.1}	103 ^{mm.1}	82 ^{mm.3}
7	135 ^{mm.3}	143 ^{mm.8}	156 ^{mm.1}	104 ^{mm.9}	83 ^{mm.7}
8	136 ^{mm.4}	144 ^{mm.9}	148 ^{mm.3}	100 ^{mm.7}	80 ^{mm.4}
9	135 ^{mm.2}	144 ^{mm.2}	149 ^{mm.1}	99 ^{mm.4}	81 ^{mm.2}
10	134 ^{mm.5}	143 ^{mm.2}	144 ^{mm.7}	99 ^{mm.7}	81 ^{mm.8}
11	132 ^{mm.4}	140 ^{mm.1}	151 ^{mm.3}	102 ^{mm.4}	82 ^{mm.4}
12	136 ^{mm.1}	144 ^{mm.6}	153 ^{mm.8}	104 ^{mm.2}	83 ^{mm.2}
13	134 ^{mm.1}	143 ^{mm.4}	153 ^{mm.4}	103 ^{mm.1}	84 ^{mm.7}
14	134 ^{mm.9}	144 ^{mm.4}	153 ^{mm.5}	104 ^{mm.5}	85 ^{mm.}
15	133 ^{mm.6}	143 ^{mm.}	152 ^{mm.3}	104 ^{mm.1}	83 ^{mm.7}
16	135 ^{mm.3}	144 ^{mm.1}	150 ^{mm.}	101 ^{mm.7}	84 ^{mm.3}
17	137 ^{mm.3}	144 ^{mm.5}	153 ^{mm.1}	102 ^{mm.1}	82 ^{mm.2}
18	137 ^{mm.6}	143 ^{mm.8}	154 ^{mm.8}	103 ^{mm.5}	82 ^{mm.7}
19	135 ^{mm.9}	144 ^{mm.6}	154 ^{mm.2}	102 ^{mm.7}	81 ^{mm.9}
20	135 ^{mm.6}	145 ^{mm.8}	151 ^{mm.4}	101 ^{mm.2}	83 ^{mm.6}
21	136 ^{mm.3}	146 ^{mm.}	157 ^{mm.}	106 ^{mm.3}	85 ^{mm.1}
22	134 ^{mm.}	144 ^{mm.6}	158 ^{mm.7}	106 ^{mm.6}	87 ^{mm.}
Moyennes :	134 ^{mm.8}	143 ^{mm.5}	151 ^{mm.4}	101 ^{mm.9}	82 ^{mm.6}

Les 100 Tatars les moins grands et les 100 Tatars les plus grands ont les dimensions ci-dessous :

Les 100 premiers .	$134^{mm.3}$	$142^{mm.8}$	$148^{mm.8}$	$100^{mm.03}$	$81^{mm.18}$
Les 100 derniers .	$135^{mm.4}$	$144^{mm.4}$	$153^{mm.2}$	$103^{mm.5}$	$84^{mm.02}$

Elles augmentent toutes au fur et à mesure que la taille s'accroît.

Les groupes ethniques de la Turquie d'Asie auxquels nous avons déjà comparé les Tatars possèdent, pour les dimensions générales du visage, indiquées ci-dessus, les chiffres suivants :

Lazes. . .	$134^{mm.14}$	$144^{mm.58}$	$151^{mm.16}$	$100^{mm.7}$	$81^{mm.80}$
Kurdes . .	$130^{mm.66}$	$141^{mm.06}$	$151^{mm.6}$	$102^{mm.01}$	$81^{mm.81}$
Turcs. . .	$131^{mm.9}$	$141^{mm.4}$	$149^{mm.4}$	$98^{mm.76}$	$79^{mm.59}$

De ces quatre populations, comparées, ce sont les Tatars qui possèdent le diamètre bijugal le plus développé. Cela correspond bien à l'accentuation caractéristique des pommettes chez ces hommes en qui survit, (chez un certain nombre d'entre eux), le type mongol aux pommettes écartées.

Les Tatars ont également un diamètre bizygomatique nettement plus grand que celui des Kurdes et des Turcs. Pour les dimensions verticales de la face, les Tatars s'éloignent des Turcs Osmanli qui ont des diamètres plus petits qu'eux, mais ils se rapprochent des Kurdes et des Lazes. Cependant, ces dimensions ne doivent pas être considérées simplement dans leurs valeurs absolues.

Si nous cherchons le rapport du diamètre bijugal à la taille totale chez les Tatars nous trouvons l'indice. 8.13.

J'ai calculé le même indice, chez les Turcs Osmanli et je trouve 7.85. On voit combien l'écartement bijugal est un caractère ethnique nettement exprimé chez les Tatars.

Pour continuer à montrer ce fort écartement bijugal j'ai calculé quelques autres rapports chez les Turcs et chez les Tatars

	Turcs	Tatars
Rapport de B-j. à D. T.	86.6	87.2
Rapport de B-j. au Buste	14.9	15.3

Tous les deux sont au profit des Tatars.

J'essaie encore le rapport du bijugal à la hauteur du visage ophryo-mentonnaire qui est cependant absolument plus développée chez les Tatars que chez les Turcs et je trouve :

Rapport de B-j. à O. M. 88.3 89.03

Toujours en faveur des Tatars.

Enfin pour qu'il n'y ait plus aucun doute au sujet de cet écartement bijugal accentué des Tatars, je choisis encore un terme de comparaison. C'est le diamètre transversal bizygomatique qui est notablement plus grand chez les Tatars que chez les Turcs. Ce rapport nous donne :

Rapport de B-j. à B. Z. 93.2 93.9.

On voit que, malgré ce fort écartement bizygomatique le rapport du diamètre bijugal à ce B. Z. reste encore en faveur des Tatars.

VIII. Les indices faciaux

Indice facial No. 1 = rapport de O. M. à B. Z; Indice facial No. 2 = rapport de O. A. à B. Z.

Groupes	Ind. fac. 1	Ind. fac. 2	Groupes	Ind. fac. 1	Ind. fac. 2
1	105.31	69.99	13	104.96	68.09
2	104.60	71.42	14	106.30	72.37
3	102.89	68.26	15	106.50	72.80
4	104.16	69.37	16	104.09	70.58
5	103.7	70.41	17	105.95	70.65
6	106.04	70.96	18	105.20	71.98
7	108.55	72.95	19	106.64	71.02
8	102.35	69.50	20	103.84	69.41
9	103.40	68.93	21	107.53	72.83
10	101.04	69.62	22	109.76	73.72
11	107.89	73.09	Moyennes :	104.92	70.72
12	106.41	72.06			

Moyennes des 100 Tatars les moins grands (1) et des 100 Tatars les plus grands (2) :

	Ind. céph.		
1	104.20	70.14	84.10
2	105.74	71.17	82.72

Le premier de ces rapports (moyenne de la série entière) est plus faible que celui des Turcs. Le second est, au contraire, supé-

rieur. On voudra bien se rappeler que le diamètre O. M. des Tatars est supérieur à celui des Turcs. Malgré cela, le rapport de ce diamètre au diamètre bizygomatique est moins fort que chez ceux-ci.

L'indice facial No. 2 légèrement plus haut chez les Tatars que chez les Turcs s'explique par un développement relativement beaucoup plus grand de la partie ophryo-alvéolaire chez les Tatars.

Ces deux indices faciaux augmentent avec la taille croissante. J'ai mis, en parallèle, les chiffres de l'indice céphalique des deux groupes de 100. Quant l'indice céphalique diminue, les hauteurs du visage O.M. et O.A. grandissent relativement. La taille, en s'accroissant, augmente relativement plus les diamètres verticaux : O.M., O.A. ; horizontal : A.P. que les diamètres transversaux B.Z. et T.

IX. Les dimensions du nez et l'indice nasal

Groupes	Longueur du nez	Largeur du nez	Indice nasal
1	50 ^{mm.} 5	37 ^{mm.} 4	74.76
2	52 ^{mm.} 8	37 ^{mm.} 1	70.53
3	51 ^{mm.} 5	35 ^{mm.} 9	69.91
4	51 ^{mm.} 5	37 ^{mm.} 1	70.51
5	52 ^{mm.} 9	37 ^{mm.} 8	71.87
6	52 ^{mm.} 7	37 ^{mm.}	70.25
7	52 ^{mm.} 3	38 ^{mm.} 3	73.67
8	52 ^{mm.} 9	39 ^{mm.} 2	74.53
9	52 ^{mm.} 8	36 ^{mm.} 6	68.16
10	53 ^{mm.} 7	38 ^{mm.} 4	71.79
11	52 ^{mm.} 8	37 ^{mm.} 7	71.33
12	54 ^{mm.}	37 ^{mm.} 2	69.14
13	52 ^{mm.} 7	37 ^{mm.} 3	70.86
14	53 ^{mm.} 3	37 ^{mm.} 1	70.65
15	54 ^{mm.} 9	37 ^{mm.} 2	69.37
16	54 ^{mm.} 3	36 ^{mm.} 7	68.01
17	53 ^{mm.}	36 ^{mm.} 9	70.50
18	53 ^{mm.} 3	38 ^{mm.}	71.82
19	51 ^{mm.} 8	37 ^{mm.} 6	72.81
20	52 ^{mm.} 6	36 ^{mm.}	68.86
21	55 ^{mm.} 7	38 ^{mm.} 9	70.77
22	54 ^{mm.} 4	38 ^{mm.} 2	71.14
Moyennes.	53 ^{mm.} 02	37 ^{mm.} 44	70.97

Moyennes des diamètres du nez chez les 100 moins grands et chez les 100 plus grands :

1	52 ^{mm.} 36	37 ^{mm.} 48	71.59
2	53 ^{mm.} 60	37 ^{mm.} 39	70.47

La longueur du nez augmente au fur et à mesure que la taille s'élève; au contraire le diamètre transversal semble diminuer dans le même temps. C'est que, parmi les Tatars qui sont de petite taille il y a une assez forte proportion d'individus à nez large, ainsi qu'en témoignent les indices. Parmi les huit premiers groupes, on pourra remarquer, à cet égard, les groupes 1, 7 et 8 qui présentent des indices très élevés. De tels indices ne se retrouvent pas chez les Tatars de grande taille. Sur les dix hommes du premier groupe nous trouvons les trois indices exceptionnels : 84.09, 88.64, 87.23. On comprend le chiffre de l'indice moyen de ce premier groupe.

L'indice nasal moyen des 215 Tatars du sexe masculin est 70,97. Il indique la messorhinie, mais juste à la limite. Cet indice moyen est compris entre le minimum 50,67 et le maximum 95,45; ce dernier marquant la platyrrhinie. Il y a, entre les extrêmes, un écart de 45 unités.

Répartition des indices individuels :

Leptorrhiniens	99	soit le	46 $\frac{0}{10}$
Mésorrhiniens	109	—	50,7 $\frac{0}{10}$
Platyrrhiniens	7	—	3,2 $\frac{0}{10}$

On voit que les mesorrhiniens sont les plus nombreux. La répartition quantitative fournit la même indication que l'indice moyen.

Chez 300 Turcs, les proportions des formes ci-dessus avaient été :

Leptorrhiniens . . .	54.3 $\frac{0}{10}$
Mésorrhiniens . . .	42.7 $\frac{0}{10}$
Platyrrhiniens . . .	3— $\frac{0}{10}$

montrant une plus forte proportion des leptorrhiniens.

Longueur et largeur du nez et indice nasal chez les Asiatiques que nous avons étudiés :

	Longueur	Largeur	Indice
Lazes . . .	54 ^{mm.} 34	36 ^{mm.} 86	67.88
Kurdes . .	55 ^{mm.} 86	35 ^{mm.} 50	63.94
Turcs . . .	52 ^{mm.} 48	36 ^{mm.} 68	69.74

La longueur du nez des Tatars est dépassée — comme longueur absolue — par celle des Lazes et des Kurdes; mais elle dépasse celle des Turcs. La largeur du nez des Tatars dépasse celle des trois groupes ethniques. L'indice nasal est, chez eux, naturellement plus élevé.

Nous décelons, là encore, un caractère mongoloïde des Tatars ; la survivance dans les caractères moyens de ce groupe ethnique du sang mongol—venu probablement par les Nogai—qui a participé à sa composition.

Les Tatars ont le nez large. Cette largeur du nez est aussi bien relative qu'absolue.

X. L'oreille, ses diamètres, son indice

Groupes	Longueur du pavillon	Largeur du pavillon	Indice
1	61 ^{mm.} 6	35 ^{mm.} 1	57.05
2	64 ^{mm.}	35 ^{mm.} 2	55.12
3	65 ^{mm.} 1	35 ^{mm.} 1	54.17
4	65 ^{mm.} 4	38 ^{mm.} 3	58.65
5	68 ^{mm.} 5	35 ^{mm.} 8	52.45
6	64 ^{mm.} 6	35 ^{mm.} 9	55.69
7	64 ^{mm.} 5	36 ^{mm.}	56.02
8	65 ^{mm.} 1	35 ^{mm.} 7	55.09
9	63 ^{mm.} 8	35 ^{mm.} 3	55.97
10	64 ^{mm.} 6	33 ^{mm.} 9	52.59
11	64 ^{mm.} 1	34 ^{mm.} 4	53.68
12	65 ^{mm.} 1	36 ^{mm.} 2	55.72
13	65 ^{mm.} 2	35 ^{mm.} 5	54.46
14	66 ^{mm.} 5	35 ^{mm.} 7	53.85
15	65 ^{mm.} 2	36 ^{mm.}	55.37
16	63 ^{mm.} 7	36 ^{mm.} 3	55.74
17	64 ^{mm.} 2	36 ^{mm.}	56.10
18	66 ^{mm.} 7	37 ^{mm.} 7	56.75
19	67 ^{mm.} 9	36 ^{mm.} 1	53.24
20	64 ^{mm.} 9	35 ^{mm.} 5	55.11
21	66 ^{mm.} 8	36 ^{mm.} 1	54.01
23	66 ^{mm.} 8	38 ^{mm.} 6	57.91
Moyennes .	65 ^{mm.} 19	35 ^{mm.} 93	55.21

Les moyennes des 100 Tatars les moins grands et des 100 Tatars les plus grands :

64 ^{mm.} 72	35 ^{mm.} 63	55.28
65 ^{mm.} 79	36 ^{mm.} 35	55.25

Les deux dimensions principales de l'oreille augmentent en fonction de la taille croissante. L'indice reste indifférent parce que la longueur et la largeur du pavillon se développent proportionnellement.

Comparaisons avec quelques groupes ethniques :

	Longueur	Largeur	Indice
Lazes	63 ^{mm} .06	35 ^{mm} .71	56.64
Kurdes	62 ^{mm} .35	36 ^{mm} .38	58.37
Turcs Osmanli . .	63 ^{mm} .99	36 ^{mm} .35	56.81

La longueur du pavillon, chez les Tatars, dépasse de beaucoup celle que nous avons mesurée chez les hommes des trois peuples d'Asie antérieure auxquels nous venons de les comparer. En examinant dans mes registres les autres séries provenant de la Péninsule des Balkans, je ne trouve pas un seul chiffre qui approche de celui des Tatars. On peut donc conclure, sans danger de contradiction, que les Tatars possèdent de longues oreilles. C'est là, d'ailleurs, un caractère qui nous avait frappé, alors qu'il nous était impossible de nous rendre compte de cette longueur réelle par des comparaisons numériques. Chez certains de ces Tatars le fez, descendu trop bas, abaisse la partie supérieure du pavillon. Et alors, d'une part la longueur exceptionnelle de l'oreille, d'autre part cette déformation, attirent immédiatement le regard de l'observateur.

La largeur du pavillon, elle, n'a rien d'exceptionnel. Elle est un peu supérieure à celle des Lazes et légèrement inférieure à celle des Turcs Osmanli et des Kurdes.

L'indice, plus faible chez les Tatars que chez les autres Asiatiques marque bien la longueur exceptionnelle du pavillon.

XI. Diamètre biangulaire externe. Longueur de l'ouverture palpébrale. Largeur interoculaire

Groupes	Diam. biang. ext.	Biang. int.	Long. ouv. palpéb.
1	94 ^{mm.} 4	31 ^{mm.} 1	31 ^{mm.} 6
2	95 ^{mm.} 4	32 ^{mm.} 6	31 ^{mm.} 4
3	96 ^{mm.} 4	32 ^{mm.} 1	31 ^{mm.} 6
4	96 ^{mm.}	31 ^{mm.} 8	31 ^{mm.} 6
5	94 ^{mm.} 9	32 ^{mm.} 2	31 ^{mm.} 4
6	97 ^{mm.} 8	32 ^{mm.} 3	32 ^{mm.} 7
7	99 ^{mm.} 4	31 ^{mm.} 7	33 ^{mm.} 8
8	97 ^{mm.} 9	32 ^{mm.} 8	32 ^{mm.} 5
9	99 ^{mm.} 3	32 ^{mm.}	33 ^{mm.} 6
10	99 ^{mm.}	31 ^{mm.}	34 ^{mm.}
11	94 ^{mm.} 3	31 ^{mm.} 6	31 ^{mm.} 3
12	98 ^{mm.} 6	31 ^{mm.} 8	33 ^{mm.} 4
13	98 ^{mm.} 5	32 ^{mm.} 6	32 ^{mm.} 9
14	98 ^{mm.} 1	32 ^{mm.} 3	32 ^{mm.} 9
15	98 ^{mm.} 9	32 ^{mm.} 9	33 ^{mm.}
16	98 ^{mm.} 9	32 ^{mm.} 6	33 ^{mm.} 1
17	97 ^{mm.} 6	31 ^{mm.} 3	33 ^{mm.} 1
18	100 ^{mm.} 3	32 ^{mm.} 3	34 ^{mm.}
19	98 ^{mm.} 1	32 ^{mm.}	33 ^{mm.} 1
20	99 ^{mm.} 7	32 ^{mm.} 5	33 ^{mm.} 6
21	98 ^{mm.} 6	32 ^{mm.}	33 ^{mm.} 3
22	99 ^{mm.} 8	32 ^{mm.} 4	33 ^{mm.} 7
Moyennes .	97 ^{mm.} 81	32 ^{mm.} 04	32 ^{mm.} 81

Moyennes des 100 Tatars les moins grands (1) et des 100 Tatars les plus grands (2) :

1	97 ^{mm.} 05	31 ^{mm.} 96	32 ^{mm.} 42
2	98 ^{mm.} 85	32 ^{mm.} 19	33 ^{mm.} 27

Ces trois diamètres augmentent au fur et à mesure de la taille croissante, mais ils présentent des variations considérables en suivant cette échelle de la taille.

Comparaison de ces trois diamètres chez quelques Asiatiques.

	Diam. biang. ext.	Diam. biang. int.	Ouv. palpéb.
Lazes	100 ^{mm.} 54	32 ^{mm.} 59	33 ^{mm.} 93
Kurdes	99 ^{mm.} 35	31 ^{mm.} 26	34 ^{mm.} 04
Turcs Osmanli . .	97 ^{mm.} 61	31 ^{mm.} 51	33 ^{mm.} 05

Les Tatars possèdent une largeur biangulaire externe légèrement supérieure à celle des Turcs Osmanli; mais passablement inférieure à celle des Kurdes et surtout des Lazes. Malgré cela, ils possèdent la plus faible ouverture palpébrale des quatre groupes ethniques qui sont mis en parallèle. C'est dire que, chez eux, la largeur interoculaire est grande. En effet, celle est absolument plus grande que celle des Kurdes et des Turcs Osmanli (les Kurdes ont le biangulaire externe notablement plus développé que les Tatars). Ce rapport du biangulaire interne au biangulaire externe donne :

Turcs Osmanli	32.3
Tatars	32.7

Pour bien montrer cette largeur interoculaire plus grande des Tatars (ce qui est aussi un caractère mongoloïde) nous prenons le rapport de la distance biangulaire interne à la taille :

Turcs Osmanli	1.87
Tatars	1.93

Et puisque, dans ce chapitre, il est question des yeux des Tatars, je rappelle la forme caractéristique des paupières chez un certain nombre d'entre eux, cette qualité mongoloïde que ne possèdent par les Turcs tatarisés.

XII. Longueur de la bouche

Les deux premiers groupes de 100 hommes présentent les moyennes suivantes : $54^{\text{mm.}}66$ et $55^{\text{mm.}}11$. Les hommes sont rangés selon la taille croissante. Le groupe composé par les hommes échelonnés de 201 à 210 ont comme moyenne $56^{\text{mm.}}2$ et les cinq derniers de la série totale $58^{\text{mm.}}2$. On voit que le diamètre compris entre les commissures labiales croît au fur et à mesure que croît la taille. Cette croissance graduelle est déjà visible par groupes de 50 hommes :

1 ^{er} groupe	$54^{\text{mm.}}56$
2 ^e "	$54^{\text{mm.}}76$
3 ^e "	$55^{\text{mm.}}$
4 ^e "	$55^{\text{mm.}}22$
5 ^e "	$57^{\text{mm.}}2$

Le cinquième groupe est composé de 15 hommes seulement. Mais ces hommes sont les plus grands de la série et c'est la raison pour laquelle il y a une aussi forte différence en passant du quatrième groupe au cinquième.

La longueur moyenne de la bouche, pour la série entière est 55^{mm}.09. Ce chiffre, comparé à celui provenant de séries d'Asiatiques, n'est pas grand. (Kurdes 56^{mm}.15, Turcs 56^{mm}.71, Lazes 57^{mm}.75). Il ne s'agit ici que de la longueur absolue de l'ouverture buccale.

Le rapport de cette grandeur à la taille totale :

Turcs Osmanli	3.38
Tatars	3.32

montre que les Tatars possèdent une bouche relativement plus petite que celle des Turcs Osmanli.

XIII. Couleur des yeux et des cheveux. Forme du nez

Les 215 hommes qui composent cette série ont présenté le caractères descriptifs qui sont résumés dans les tableaux suivants:

Couleur des yeux

Bruns	140	soit le 65.11 pour cent
Gris bruns	27	— 12.56 " "
Gris.	33	— 15.35 " "
Gris bleus	9	— 4.18 " "
Bleus	6	— 2.79 " "
215 cas		

La prédominance des yeux à iris foncé est très nette. Cependant il faut remarquer la présence dans un tel groupe ethnique d'individus à yeux bleus — il est vrai dans une faible proportion. Toutefois, en additionnant les cas où l'iris a présenté la couleur grise ou bleue ou celle qui est intermédiaire entre ces deux colorations, on trouve une proportion de 22,32 pour cent d'individus possédant ce caractère. Nous savions que les Turcs possédaient assez fréquemment des yeux bleus. Les Tatars ne représentent pas, non plus pour ce caractère, une race restée pure — si elle l'a jamais été.

Couleur des cheveux

Noirs	123	soit le 57.21 pour cent
Bruns foncés	37	— 17.21 " "
Bruns	35	— 16.28 " "
Châtains	18	— 8.37 " "
Châtains clairs	1	— 0.46 " "
Rouge	1	— 0.46 " "
215 cas		

La pigmentation a abondamment pourvu les cheveux des Tatars. Les cheveux noirs sont dans une proportion qui dépasse la moitié. Si nous ajoutons aux cheveux noirs, les cheveux qualifiés bruns-foncés et qui représentent également une forte pigmentation, nous obtenons 74.42 % de cheveux foncés. Il y a relativement peu d'hommes possédant des cheveux châtons. Et ce qui prouve que les Tatars sont bien des individus à forte pigmentation capillaire, c'est que sur 215 hommes examinés nous n'avons pas trouvé un seul individu blond. Le petit tableau ci-dessus renferme un cas où les cheveux étaient châtons clairs, et un autre cas, (qui paraît aussi particulièrement rare), où les cheveux étaient rouges. En groupant les trois premiers termes du tableau ci-dessus nous obtenons pour les cheveux bruns et noirs la proportion de 90.70 pour cent.

Forme du nez

Droit	106	soit le 49.3 pour cent
Droit aquilin	29	— 13.49 " "
Aquilin	2	— 0.92 " "
Droit abaissé à l'extrémité	16	— 7.44 " "
Droit relevé à l'extrémité	20	— 9.20 " "
Droit retroussé	4	— 1.84 " "
Droit élargi à l'extrémité	5	— 2.30 " "
Droit avec épatement .	31	— 14.42 " "
Epaté	2	— 0.92 " "
215 cas		

Le nez se développant régulièrement droit ne compte pas tout à fait pour le moitié des cas examinés. Il y a, dans la forme que prend l'appendice nasal, des variations assez grandes qui rendent difficile une classification précise. Ainsi, ce que nous appelons nez retroussé, correspond au nez relevé à son extrémité, mais d'une fa-

çon plus accusée, dessinant, en profil, une brisure nette de la ligne qui part de la racine du nez.

On remarquera que dans un groupe ethnique où l'élément mongol ou mongoloïde a du intervenir au sens des historiens, dans une large mesure, (et cette intervention paraît anthropologiquement certaine), on ne trouve qu'une proportion relativement faible de nez ayant gardé le caractère mongoloïde. En ajoutant aux nez épatés ceux qui sont qualifiés: nez droits épatés à l'extrémité et qui ne sont pas les nez vraiment typiques des peuples à nez épatés, on trouve la proportion de 15.3 pour cent. C'est peu et cette constatation nous servira dans nos conclusions.

D'un autre côté, les nez aquilins sont rares. Les nez droits qui ont tendance à l'aquilinie sont dans une proportion à peu près semblable à celle des nez droits un peu épatés.

Si nous réunissons aux nez droits les nez dont la ligne continue à s'abaisser au-delà de l'horizontale, qui caractérise les nez droits et les nez aquilins, nous obtenons une proportion de plus de 70 pour cent.

2. Etude de 38 femmes

Nous exposerons leurs caractères dans le même ordre que celui choisi pour les hommes.

I. La taille

Les 38 femmes Tatares ont été arrangées en quatre groupes; trois de dix et un de huit sujets. Voici les tailles moyennes de ces quatre groupes:

1.	1 ^m 481
2.	1 532
3.	1 573
4.	1 616
Moyenne . .	1 ^m 547

Si la taille de l'homme = 100, celle de la femme = 93.3.

Répartitions des tailles selon la nomenclature:

	Individus	
Petites tailles	"	"
Tailles au-dessous de la moyenne . .	14	soit le 36,8 %
Tailles au-dessus de la moyenne . .	13	— 34,2 %
Hautes tailles	11	— 28,9 %
	38	

Les tailles au-dessus de la moyenne et les hautes tailles représentent le 63 0/0. Le groupe des petites tailles n'a pas un seul représentant.



Fig. 9. Femmes tatares de la Dobrodja, Medgidie.

Phot. P. I. tard.

Les tailles extrêmes des femmes sont 1^m 436 et 1^m 670

Il existe déjà quelques chiffres indiquant la taille de petites séries de femmes tatars. Voici ceux qui sont arrivés à ma connaissance :

8 femmes Tatars des steppes, du district de Théodosie, en Crimée, mesurées par Ghiukouloff avaient, 1^m.518 comme taille moyenne (maximum 1^m.558); 30 femmes tatars de Tetuch (Kazan) étudiées par Solovief, et qui étaient âgées de 22 à 45 ans ont fourni la moyenne 1^m.509. Ces deux moyennes sont notablement inférieures — surtout la dernière — à celle que nous avons trouvée en étudiant les 38 femmes tatars de la présente série :

II. Le grandeur du buste et la longueur des jambes

Groupes de dix femmes :	Buste	Jambes
1	791 ^{mm} .	690 ^{mm} .
2	821 "	711 "
3	841 "	732 "
4	862 "	754 "
Moyennes	828 "	721 "

Nous avons calculé les rapports de la hauteur du buste et de la longueur des jambes à la taille et nous avons obtenu les rapports suivants :

53.45

46.55

Pour la comparaison de ce rapport chez les femmes, nous ne possédons que la grande série des Tsiganes dont il a déjà été question. Chez les femmes tsiganes, la moyenne de la hauteur du buste à la taille est 52,92. Les femmes tatars ont un buste relativement plus développé que les femmes tsiganes. Mais, en raison de la série relativement faible des femmes tatars, il faut considérer ce chiffre (53,45) comme un document d'attente.

III. Le grand envergure

Dans les quatre groupes :

1^m.5171^m.5461^m.5871^m.630Moyenne : 1^m.570

Cette valeur est supérieure à celle de la taille moyenne. Le rapport de la grande envergure à la taille totale est 101.5. Chez les femmes tsiganes ce rapport est : 103.3.

IV. Les diamètres et les indices crâniens

Trois groupes de 10 et un de 8 :

D. A. P.	D. M.	D. T.
177 ^{mm.} 1	177 ^{mm.}	148 ^{mm.} 6
179 ^{mm.} 7	179 ^{mm.}	147 ^{mm.} 8
179 ^{mm.} 2	179 ^{mm.} 5	149 ^{mm.} 6
181 ^{mm.}	180 ^{mm.}	154 ^{mm.} 8

La longueur, moyenne, du diamètre antéro-postérieur maximum est de 179^{mm.}; celle du diamètre métopique de 178^{mm.} 3. Les femmes tatars, au contraire de ce qui arrive habituellement chez les groupes féminins, ont la région glabellaire un peu plus proéminente que la région métopique.

L'indice céphalique

	Indice céphalique
1	84.05
2	81.48
3	83.55
4	85.29

La valeur de l'indice céphalique augmente en fonction de la taille croissante.

Je ne connais pas de documents sur l'indice céphalique des femmes tatars. Il me suffira donc d'exposer les chiffres que j'ai obtenus. Je n'aurai pas d'autres chiffres à mettre en comparaison avec ceux là.

Les 38 femmes que j'ai mesurées m'ont donné l'indice céphalique moyen 83.59. C'est un indice sous-brachycéphale, comme celui des hommes. Il est légèrement plus élevé. C'est là, d'ailleurs, un fait général.

Répartition des indices individuels :

Hyperdolichocéphales . 1 soit le 2.6 pour cent.
Dolichocéphales. . . . 3 " 7.9 " "

Sous-dolichocéphales.	4	soit le 10.5 pour cent.
Mésocéphales.	6	" 15.7 " "
Sous-brachycéphales.	5	" 13.2 " "
Brachycéphales.	7	" 18.4 " "
Hyperbrachycéphales	12	" 31.6 " "

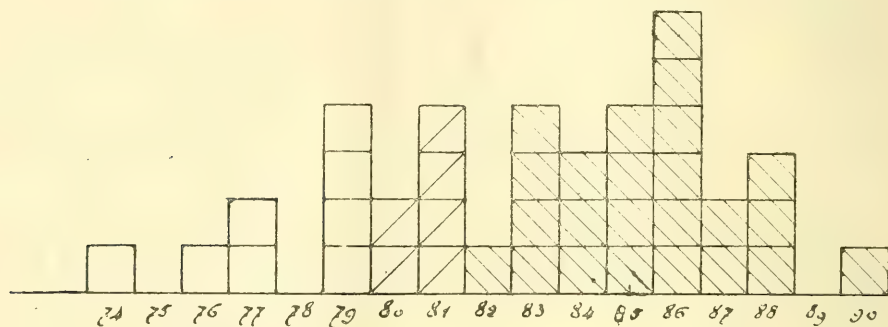


Fig. 10. Indice céphalique de 38 femmes tatares de Dobrodja.

L'indice céphalique minimum est 74.59, l'indice maximum 90.70. La répartition ci-dessus montre une marche ascensionnelle vers la brachycéphalie la plus accentuée. Les dolichocéphales vrais sont fort peu nombreux.

V. Le largeur du front et le hauteur du crâne

Groupes	Largeur front.	Hauteur crâne
1	106 ^{mm} .1	114 ^{mm} .
2	107 ^{mm} .5	116 ^{mm} .6
3	108 ^{mm} .1	116 ^{mm} .1
4	110 ^{mm} .9	120 ^{mm} .1
Moyennes:	108 ^{mm} .1	116 ^{mm} .7

Le diamètre frontal minimum croit nettement au fur et à mesure que croît la taille. Il en est de même pour la hauteur du crâne.

Chez les femmes tziganes les moyennes ci-dessus sont, respectivement, de 107^{mm}.54 et 111^{mm}.08. Ces valeurs sont toutes deux inférieures à celles des femmes tatares, mais il faut se rappeler que les Tsiganes constituent un groupe en très grande majorité dolichocéphale.

Les rapports de ces deux diamètres à la taille sont :

6.9

7.5

Chez les femmes tsiganes ces mêmes rapports sont :

6.88 et 7.17

Ils montrent que les femmes tatars ont, par rapport à leur taille, un front plus large et un crâne plus haut que les femmes tsiganes.

Nous avons encore cherché le rapport des mêmes dimensions à la hauteur du buste :

13.05 et 14.09

Chez les femmes tsiganes nous avons trouvé :

13.1 et 13.57

Le premier de ces rapports est presque identique dans les deux groupes ethniques. Le second montre que la femme tatar a la hauteur du crâne encore relativement plus grande.

A l'aide de la hauteur du crâne j'ai essayé de calculer le volume extérieur approché de la tête, en multipliant D. A. P. par D. T., et par cette hauteur. J'obtiens le chiffre 3137... que nous conservons pour les comparaisons sexuelles.

Chez les femmes tsiganes le même calcul donne le chiffre 2868... Les femmes tatars sont bien mieux partagées que les femmes tsiganes, au point de vue de leur capacité crânienne probable.

Indices verticaux de longueur et de largeur. Indice fronto-transversal

	Ind. vert. long.	Ind. vert. larg.	Ind. fr. transv.
1	64.37	76.04	71.79
2	68.22	78.89	72.73
3	64.78	77.65	72.35
4	66.35	77.86	71.64
Moyennes :	65.92	77.61	72.13

Les valeurs de l'indice vertical de longueur et de l'indice fronto-transversal diminuent légèrement, surtout le dernier, au fur et mesure de la taille croissante. Le valeur de l'indice vertical de largeur augmente à peine.

Chez les femmes tsiganes les mêmes indices sont :

61.61 | 77.51 | 74.83

La dolichocéphalie de ces Tsiganes explique ces chiffres assez différents.

VI. Le largeur et la hauteur de la face. Indices faciaux

Diamètres transversaux : bijugal et bizygomatique; diamètres verticaux : ophryo-mentonnier, ophryo-alvéolaire, ophryo-nasal.

	B. J.	B. Z.	O. M.	O. A.	O. N.
1	125 ^{mm} .8	132 ^{mm} .8	132 ^{mm} .3	91 ^{mm} .	73 ^{mm} .4
2	125 ^{mm} .5	131 ^{mm} .7	132 ^{mm} .8	93 ^{mm} .1	73 ^{mm} .5
3	128 ^{mm} .7	135 ^{mm} .7	136 ^{mm} .6	94 ^{mm} .	76 ^{mm} .2
4	129 ^{mm} .	136 ^{mm} .	136 ^{mm} .6	92 ^{mm} .5	73 ^{mm} .6
Moyennes :	127 ^{mm} .2	134 ^{mm} .	134 ^{mm} .5	92 ^{mm} .5	74 ^{mm}

On remarquera que le diamètre bizygomatique est égal au diamètre ophryo-mentonnier.

Autrement dit, les femmes tatars ont la largeur maximum de la face de même dimension que la hauteur du visage moins le front proprement dit.

Les mêmes dimensions, chez les femmes tsiganes :

123^{mm}.86 | 130^{mm}.23 | 132^{mm}.7 | 89^{mm}.22 | 70^{mm}.85

Elles sont toutes plus petites que chez les femmes tatars.

Les indices faciaux :

	Ind. facial 1	Ind. facial 2
1	99.62	68.52
2	100.83	70.67
3	100.66	69.27
4	100.44	67.65
Moyennes :	100.37	69.03

VII. Les dimensions du nez et l'indice nasal

Groupes	Long. du nez	Largeur du nez	Indice nasal
1	49 ^{mm} .9	34 ^{mm} .7	69.72
2	49 ^{mm} .1	33 ^{mm} .7	67.33
3	51 ^{mm} .1	33 ^{mm} .9	66.57
4 (8) . .	49 ^{mm} .5	34 ^{mm} .5	69.96
Moyennes :	49 ^{mm} .9	34 ^{mm} .2	—

La longueur du nez croît légèrement avec la taille croissante. On aperçoit facilement cette croissance en composant d'un côté un groupe de 20 femmes (1 et 2) et l'autre un groupe des 18 fem-

mes qui restent (3 et 4). Dans ces deux groupes la largeur du nez reste indifférente à la taille croissante.

L'indice nasal moyen du groupe qui possède la taille la plus élevée est légèrement inférieur à celui de l'autre groupe.

L'indice nasal moyen du groupe qui possède la taille la plus élevée est légèrement inférieur à celui de l'autre groupe.

L'indice nasal moyen des 38 femmes tatars est 68.39, marquant la leptorrhinie. Cet indice est compris entre les extrêmes 56.36 et 82.61 (différence, 21 unités).

On remarquera que le maximum féminin 82.61 indique encore le mésorrhinie.

Répartition des indices individuels :

Leptorrhiniens	23	soit le 60.5 %
Mésorrhiniens	15	" " 39.4 %
Platyrrhiniens	"	"

Les femmes tatars sont donc en majorité leptorrhiniennes.

Comme pour les hommes, la répartition quantitative de l'indice nasal montre le même résultat que celui indiqué par l'indice moyen. Les femmes tatars n'ont présenté aucun cas de platyrrhinie.

Le résultat général de la comparaison sexuelle faite ci-dessus est le même que celui que nous avons obtenu avec notre grande série de Tsiganes (841 hommes et 425 femmes).

VIII. L'oreille, ses diamètres, son étendue et son indice

	Longueur du pavillon	Largeur	Etendue	Indices
1	63 ^{mm} .1	34 ^{mm} .5	48 ^{mm} .8	54.78
2	62 ^{mm} .8	35 ^{mm} .4	49 ^{mm} .1	56.28
3	62 ^{mm} .2	34 ^{mm} .7	48 ^{mm} .5	55.85
4	62 ^{mm} .9	32 ^{mm} .9	47 ^{mm} .9	52.47
Moyennes .	62 ^{mm} .75	34 ^{mm} .25	48 ^{mm} .5	54.82

Les mêmes caractères chez les femmes tsiganes :

58 ^{mm} .79		33 ^{mm} .19		45 ^{mm} .99		56.65
----------------------	--	----------------------	--	----------------------	--	-------

Ces dernières ont une oreille plus petite. Nous ne possédons pas d'autres chiffres comparatifs. Nous pourrions déjà conclure que les femmes tatars sont pourvues de grandes oreilles.

IX. Biangulaire externe. Largeur interoculaire.
Ouverture palpébrale

Le diamètre biangulaire externe moyen des 38 femmes tatars est de $92^{\text{mm}}.87$. La largeur interoculaire est de $31^{\text{mm}}.65$. Le longueur de l'ouverture palpébrale est de $30^{\text{mm}}.61$. J'ai bien peu de documents comparatifs à utiliser. Mes séries ne renferment pas de femmes Asiatiques en dehors de deux ou trois femmes turques (qui sont en trop petit nombre pour servir à des comparaisons) et des Tsiganes, que nous pouvons considérer comme des Asiatiques et dont je possède alors de fort belles séries, composées de plusieurs centaines de sujets. Les moyennes des trois diamètres ci dessus sont chez les femmes tsiganes :

D. biang. ext.	D. biang. int.	Ouv. palp.
$94^{\text{mm}}.06$	$31^{\text{mm}}.12$	$31^{\text{mm}}.56$

Les femmes tatars qui possèdent un diamètre biangulaire externe moins grand que celui des femmes tsiganes ont, par contre, une plus grande largeur interoculaire. Et cela, évidemment, va diminuer la grandeur de l'ouverture palpébrale. La largeur interoculaire absolument et relativement plus grande chez les femmes tatars peut bien être considérée comme un caractère de "race".

En établissant le rapport entre la largeur interoculaire et le diamètre biangulaire externe, chez les deux groupes ethniques considérés, j'obtiens 33.08 pour les femmes tsiganes et 34.08 pour les femmes tatars.

X. Longueur de la bouche

Les 38 femmes de cette série étant aussi rangées selon l'ordre croissant de la taille, nous donnons les chiffres d'un premier groupe de vingt femmes, puis d'un second groupe de dix huit. Le premier a une longueur buccale de $51^{\text{mm}}.85$; le second de 53^{mm} . L'augmentation en fonction de la taille est manifeste. Pour la série entière la moyenne de la longueur de la bouche est $52^{\text{mm}}.42$.

Chez les femmes tsiganes la longueur de la bouche est de $51^{\text{mm}}.58$, plus petite que chez les femmes tatars.

* * *

Les quelques comparaisons que nous avons faites avec les femmes tsiganes doivent être accompagnées de deux réserves : la pre-

mière est basée sur la différence ethnique très grande qui sépare les Tatars et les Tsiganes. Et il n'est pas très juste de comparer des caractères somatiques dans de semblables conditions. Le seconde réserve qui doit être faite c'est que la série des femmes tatars est incomparablement plus petite, numériquement, que celle des femmes tsiganes.

XI. Couleur des yeux et des cheveux. Forme du nez

Les femmes tatars ont les yeux généralement bruns. L'iris fortement pigmenté est dans la proportion de 81.6 pour cent. Les yeux clairs sont rares. En réunissant les yeux bleus (un cas) les yeux gris et les yeux gris avec tendance au bleu, nous obtenons la proportion: 13.17 pour cent. Voici d'ailleurs le petit tableau récapitulatif de la couleur des yeux.

Yeux bruns	31	soit le 81.6 pour cent.
Yeux gris bruns	2	— 5.27 " "
Yeux gris	2	— 5.27 " "
Yeux gris-bleus	1	— 2.63 " "
Yeux bleus	2	— 5.27 " "
38 cas		

L'examen de la couleur des cheveux donne les résultats suivants:

Cheveux noirs	7	soit le 18.4 pour cent.
Cheveux bruns foncés	9	— 23.7 " "
Cheveux bruns	19	— 50 " "
Cheveux châains	3	— 7.8 " "
38 cas		

Les femmes tatars possèdent des cheveux assez fortement pigmentés. Ce ne sont cependant pas les cheveux véritablement noirs qui dominent, comme en ont les femmes tsiganes par exemple. Les cheveux noirs ne sont pas très fréquents, un peu plus du double que les cheveux châains qui sont à l'autre bout de la gamme observée. Ce sont les cheveux bruns qui sont les plus fréquemment signalés. En réunissant les observations des yeux et des cheveux, nous pouvons affirmer, qu'en moyenne, les femmes tatars les ont bruns les uns comme les autres.

Forme du nez

Nez droits	19	soit le 50 $\frac{0}{0}$
Nez droits relevés à l'extrémité	6	— 15.8 $\frac{0}{0}$
Nez épatés	7	— 18.4 $\frac{0}{0}$
Nez droits abaissés	4	— 10.5 $\frac{0}{0}$
Nez aquilins	1	— 2.63 $\frac{0}{0}$
Nez droits aquilins	1	— 2.63 $\frac{0}{0}$
	38 cas	

La fréquence des nez droits écarte déjà l'idée que les femmes tatars sont toutes issues de la race mongole, caractérisée par un nez épaté. Cependant ces derniers ne sont pas rares puisqu'ils représentent le 18 $\frac{0}{0}$ de la série. Par contre, les nez aquilins ou même simplement droits avec tendance à l'aquilinie sont exceptionnels. Cette dernière constatation est en opposition avec l'observation faite par Clarke et rappelée au chapitre concernant l'indice céphalique. Cet auteur indique que les femmes tatars présentent souvent un nez aquilin. Les femmes tatars que nous avons étudiées ont, dans leur majorité un nez droit, mais rarement aquilin.

RÉSUMÉ DES CARACTÈRES FÉMININS

La taille des femmes tatars est de 1 m. 547.

La hauteur de leur buste est de 828 millimètres et celle de leurs jambes de 721 millimètres.

Les femmes tatars ont une grande envergure qui dépasse notablement la grandeur de la taille. (Rapport: 101.5).

Leur indice céphalique moyen est 83.59 indiquant la sous-brachycéphalie.

Leur indice nasal moyen est 68.39, marquant la leptorrhinie.

Les femmes tatars ont presque toujours les yeux et les cheveux fortement pigmentés. Leur nez est le plus souvent droit.

3. Quelques comparaisons sexuelles

Chez les populations balkaniques où en général la femme ne jouit pas d'autant de liberté sociale que chez les occidentaux, et où la femme, plus qu'ailleurs, ne peut pas comprendre grand chose

a une recherche scientifique il est très difficile d'ajouter des séries féminines aux séries masculines. C'est la raison pour laquelle je

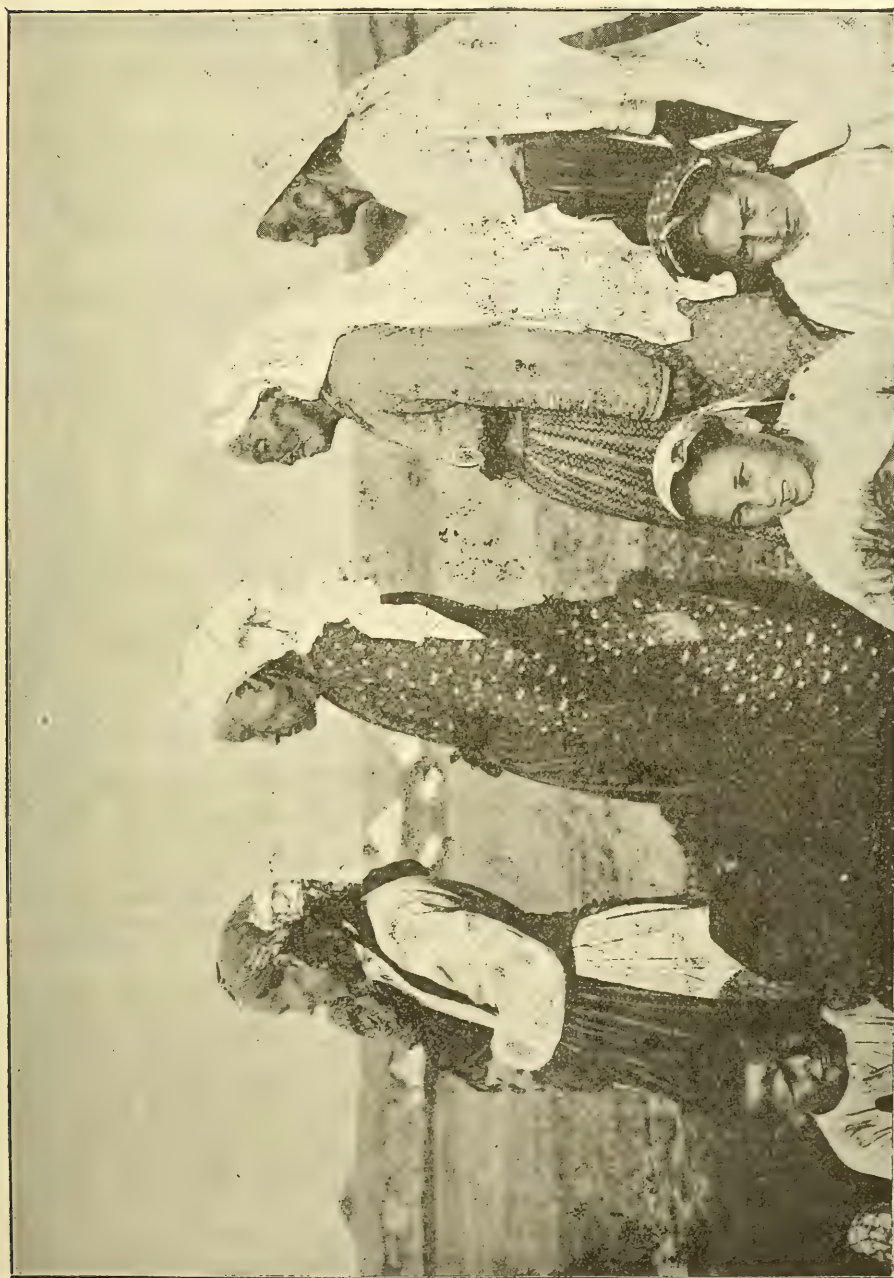


Fig. 11. Types de femmes tatars de Dobrojdja. Tatlageak.

Phot. Pittard.

ne possède, à côté d'une très belle série d'hommes, qu'une si petite

série de femmes. Cette série aurait encore été plus petite si le mahométisme des Tatars revêtait la forme rigide qu'il a chez les Turcs. Telle qu'elle est, cette série féminine est fort intéressante.

Pour établir les comparaisons sexuelles (c'est la première fois, je crois, qu'elles sont esquissées) je suivrai l'ordre des exposés précédents ¹⁾.

I. Le Taille

Je rappelle que la Taille des 215 hommes est de 1^m.657; et celle des 38 femmes de 1^m.547.

La différence sexuelle de la taille est de onze centimètres. Elle est à peu près semblable à celle que l'on trouve chez les autres groupes humains d'une taille moyenne analogue à celle des Tatars masculins. Nous avons relevé la même différence chez les Tsiganes ²⁾

Si pour la stature l'homme = 100, la femme = 93.3.

Le proportion des tailles au dessus de la moyenne, et des hautes tailles est de 58 % chez les hommes; elle est de 63 % chez les femmes. Les femmes tatars ont donc, proportionnellement, plus souvent que les hommes une taille relativement élevée.

II. Le Buste et les jambes. La grande envergure.

Pour le grandeur du buste et la longueur des jambes, les 215 hommes sont séparés en deux groupes de 100, puis un groupe de 15. Les 38 femmes ne sont pas séparées. Les moyennes de ces divers groupes sont les suivantes :

	HOMMES		FEMMES	
	Buste	Jambes	Buste	Jambes
Les 100 premiers . . .	855 ^{mm.}	750 ^{mm.}	828 ^{mm.}	721 ^{mm.}
Les 100 suivants . . .	895 —	795 —		
Les 15 derniers . . .	919 —	864 —		
Moyennes . . .	889 ^{mm.}	803 ^{mm.}		

¹⁾ EUGÈNE PITTARD — *Analyse comparative de quelques grandeurs du corps chez les Tatars* C. R. Acad. des sciences, Paris. 1913.

²⁾ Taille moyenne de 780 Tsiganes masculins : 1 m. 649.

Taille moyenne de 430 Tsiganes féminins : 1 m. 532.

Différence : onze centimètres.

EUGÈNE PITTARD. — *Analyse de quelques grandeurs du corps chez l'homme et chez la femme* (1210 Tsiganes). — Arch. des Sc. phys. et nat., Genève 1906.

Ces grandeurs absolues sont naturellement plus considérables chez les hommes. Nous avons calculé les rapports : 1^o du buste à la taille totale (No. 1); 2^o des jambes à la taille totale (No. 2).

HOMMES		FEMMES	
(No. 1)	(No. 2)	(No. 1)	(No. 2)
53,28	46,70	53,45	46,55
52,97	47,02		
51,55	48,45		
Moy...	52,60	47,39	

Le buste est relativement plus développé chez les femmes Tatars que chez les hommes, et, en contre partie, la longueur des jambes est plus développée chez les hommes. Les Tatars obéissent à cet égard, à la loi générale.

Pour la hauteur du buste et pour la longueur des jambes, si l'Homme = 100, la femme = 94.2 et 92.4.

On voit apparaître encore la hauteur relativement forte du buste chez les femmes. La femme est plus rapprochée de l'homme par la hauteur de son buste que par sa taille et par la longueur de ses jambes.

Pour la comparaison de la grande envergure nous prenons les chiffres des moyennes générales :

Hommes	102.3
Femmes	101.5

Les bras sont, relativement à la stature entière, notablement moins longs chez les femmes que chez les hommes.

Par ce caractère, si l'homme = 100, la femme tatar = 92.3.

III. Les diamètres crâniens horizontaux

Les moyennes du diamètre antéro-postérieur maximum, du diamètre métopique et du diamètre transversal dans les deux sexes :

	D. A. P.	D. M.	D. T.
Hommes. . . .	185 ^{mm.8}	184 ^{mm.2}	154 ^{mm.6}
Femmes. . . .	179 ^{mm.2}	178 ^{mm.7}	150 ^{mm.2}

Les grandeurs absolues sont naturellement, plus considérables chez les hommes.

Pour ces trois dimensions crâniennes, si l'homme = 100, la femme =

96.4		97.01		97.1
------	--	-------	--	------

C'est par le diamètre transversal que la femme se rapproche le plus de l'homme. Nous saisissons du même coup la raison par laquelle les femmes sont, ainsi que nous allons le démontrer, plus brachycéphales.

Si nous cherchons le rapport du diamètre antéro-postérieur maximum (1) et du diamètre transversal (2) à la taille, chez les deux sexes, nous trouvons :

	Hommes	Femmes
(1)	11.2	11.6
(2)	9.3	9.7

Le crâne féminin, dans ses deux principales dimensions horizontales, est donc relativement à la taille, plus développé chez la femme que chez l'homme.

IV. L'indice céphalique

Je rappelle que l'indice moyen des deux sexes est 83.34 pour les hommes et 83.59 pour les femmes.

De même que l'indice moyen est presque exactement semblable à celui des hommes, la répartition des diverses formes céphaliques n'est pas très différente dans les deux séries sexuelles. On remarquera cependant que la proportion des sous-brachycéphales est moins grande chez les femmes, et, au contraire que la proportion des hyperbrachycéphales est plus forte.

En réunissant les trois premiers groupes et les trois derniers de la nomenclature on obtient :

	Hommes	Femmes
Groupe dolichocéphale . .	20.3 ⁰ / ₀	21 ⁰ / ₀
Groupe brachycéphale . .	61.3 ⁰ / ₀	63,2 ⁰ / ₀

Le groupe brachycéphale est un peu plus puissant chez les femmes que chez les hommes.

V. La largeur du front et la hauteur du crâne

Les grandeurs absolues sont, naturellement, plus petites chez les femmes. Nous avons établi leurs rapports à la taille totale et au buste dans les deux sexes. Et d'abord ce qui concerne le front :

	Rap. larg. front. à taille
Chez les hommes	6.79
Chez les femmes	6.9

montrant que la dimension transversale du front est plus grande, relativement, chez les femmes tatars que chez les hommes.

Ce plus grand développement relatif du front, chez les femmes, est un fait connu chez les groupes européens qui ont été étudiés à ce point de vue. Je ne connais pas de chiffres qui le démontre pour des groupements asiatiques.

	Rap. larg. front. à hauteur buste
Chez les hommes	12.8
Chez les femmes	13.05

confirmant l'observation ci dessus.

Pour ces deux caractères si l'homme = 100, la femme = 101.62 et 101.95.

En cherchant le rapport des grandeurs absolues du front dans les deux séries sexuelles, on trouve que si l'homme = 100, la femme = 95.9.

Quant à la hauteur du crâne :

	Rap. haut. cr. à taille]
Chez les hommes	7.63
Chez les femmes	7.5

Ici le rapport est au profit des Tatars masculins.

	Rap. haut. cr. à buste
Chez les hommes	14.3
Chez les femmes	14.09

confirmant le précédent.

Pour ces deux caractères si l'homme = 100, la femme = 98.3 et 98.5.

Par la hauteur absolue du crâne, si l'homme = 100, la femme = 92.3.

Les femmes tatars ont donc le front relativement plus développé dans le sens de sa largeur, mais elles ont le crâne relativement moins haut que celui des hommes.

Les indices verticaux de longueur et de largeur et l'indice fronto-transversal sont plus grands chez les hommes. Le dernier, étant donné la largeur frontale relativement forte des femmes, est celui qui présente la différence la plus faible.

VI. Les caractères de la face

Voici d'abord les grandeurs générales :

	B. J.	B. Z.	O. M.	O. A.	O. N.
Hommes. .	134 ^{mm} .8	143 ^{mm} .5	151 ^{mm} .4	101 ^{mm} .9	82 ^{mm} .6
Femmes. .	127 ^{mm} .2	134 ^{mm} .	134 ^{mm} .5	92 ^{mm} .5	84 ^{mm} .

Tous ces diamètres sont, naturellement, plus grands, chez les hommes.

Pour ces dimensions générales, si l'homme = 100 la femme =

94.3 | 93.3 | 88.8 | 90.7 | 89.6

C'est par la hauteur totale du visage (ophryo-mentonnière) que la femme s'éloigne le plus de l'homme ; puis, par la hauteur ophryo-nasale. C'est par le diamètre bijugal qu'elle s'en rapproche le plus. On voit par ce dernier rapport apparaître encore le fort développement de cette partie de la face chez les Tatars féminins.

Si nous cherchons les rapports de ces diverses grandeurs du visage à la taille nous trouvons :

	Hommes	Femmes
Pour B. Z.	8.6	8.6
Pour O. M.	9.1	8.7
Pour O. A.	6.1	5.9
Pour O. N.	4.9	4.7

La largeur maximum du visage représentée par le diamètre bi-zygomatique est la même chez les deux sexes. Les hommes ont tous les diamètres verticaux relativement plus grands.

Les indices faciaux sont :

	Ind. facial No. 1	Ind. facial No. 2
Chez les hommes . . .	104.92	70.72
Chez les femmes. . . .	100.37	69.03

Les dimensions du nez sont les suivantes dans les deux sexes :

	<u>Longeur du nez</u>	<u>Largeur</u>
Chez les hommes . . .	53 ^{mm} .02	37 ^{mm} .44
Chez les femmes . . .	49 ^{mm} .9	34 ^{mm} .2

Pour ces deux diamètres, si l'homme = 100, la femme =
94.1 et 91.4

La femme possède un nez relativement moins large que celui de l'homme. Chez elle ce caractère mongoloïde de la forte largeur du nez, mesuré d'une aile à l'autre, survit moins que chez les hommes.

Les rapports à la taille de la longueur et de la largeur du nez dans les deux sexes :

	<u>R. long. nez à taille</u>	<u>R. larg. nez à taille</u>
Chez les hommes . . .	3.19	2.26
Chez les femmes . . .	3.22	2.21

Les femmes ont la longueur du nez relativement plus grande que les hommes, tandis que la largeur est relativement plus petite; confirmation de ce qui vient d'être dit ci dessus :

	<u>Indice nasal</u>
Hommes . . .	70.97
Femmes . . .	68.39

Les hommes sont, en moyenne, mésorrhiniens, tandis que les femmes sont leptorrhiniennes. Proportions des différents types : (en %))

	<u>Hommes</u>	<u>Femmes</u>
Leptorrhiniens	46	60.5
Mésorrhiniens	50.7	39.4
Platyrrhiniens	3.2	—

Les femmes tatars ne présentent aucun cas de platyrrhinie. Elles sont notablement plus souvent leptorrhiniennes que les hommes. Et ce caractère confirme celui obtenu à l'aide de l'indice nasal moyen.

La grandeur de l'oreille est indiquée par les dimensions suivantes :

	<u>Long. du pavillon</u>	<u>Largeur</u>
Chez les hommes . . .	65 ^{mm} .19	35 ^{mm} .93
Chez les femmes . . .	62 ^{mm} .75	34 ^{mm} .25

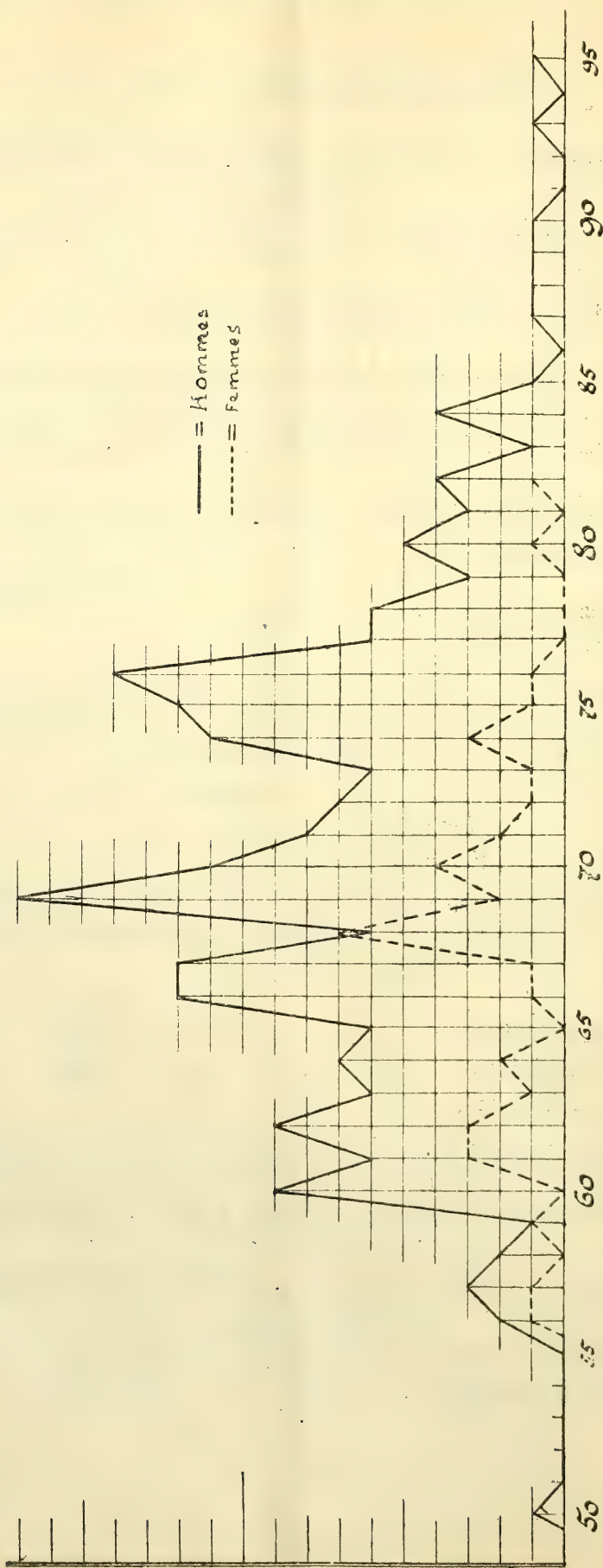


Fig. 12. Indice nasal des Tatars, comparé dans les deux sexes.

J'ai cherché le rapport de ces deux dimensions à la taille, chez les deux sexes :

Chez les hommes	3.93	2.17
Chez les femmes.	4.05	2.21

L'oreille est relativement plus développée, dans les deux dimensions, chez les femmes tatars que chez les hommes du même groupe ethnique.

La grande oreille, si caractéristique des Tatars, que nous avons signalée au chapitre concernant ce caractère chez les hommes, est encore relativement plus grande chez les femmes. Pour la longueur du pavillon et pour sa largeur, si l'homme = 100, la femme =

96.2 et 95.3

Comparaisons des diamètres biangulaire externe et interne et de la longueur de l'ouverture palpébrale :

Hommes : 97 ^{mm} .81	32 ^{mm} .04	32 ^{mm} .81
Femmes : 92 ^{mm} .87	31 ^{mm} .65	30 ^{mm} .61

Si l'homme = 100, la femme =

94.9 98.8 93.3

C'est par la largeur interoculaire que la femme se rapproche le plus de l'homme. Et là encore, nous voyons apparaître ce caractère ethnique particulier que nous avons signalé chez les hommes.

La grandeur relative de l'ouverture palpébrale (par rapport à la taille) est un peu plus forte chez les hommes que chez les femmes : 1.98 pour les premiers ; 1.97 pour les secondes.

Longueur de la bouche.

Les femmes tatars ont, naturellement, la bouche absolument moins grande que celle des hommes de leur groupe ethnique. La différence entre les deux sexes est du 2^{mm}.67 (H = 55^{mm}.09 F = 52^{mm}.42). Nous avons établi le rapport de la longueur de la bouche à la taille dans les deux sexes, en prenant pour base des calculs les moyennes générales obtenues de la même manière. Voici les résultats :

Pour les femmes	3.38
Pour les hommes	3.31

Les hommes ont donc, relativement à leur taille, une bouche plus petite que celle des femmes.

Par les longueurs absolues, si l'homme = 100, la femme = 95.1.

VII. — Couleur des yeux et des cheveux. Forme du nez.

Les femmes tatars ont, plus fréquemment que les hommes du même groupe ethnique, les yeux bruns et elles ont aussi plus fréquemment les yeux bleus. Elles représentent à la fois, mieux que les hommes, le groupe fortement pigmenté auquel appartient leur «race» et les mélanges de sang, qui sont intervenus. C'est par les colorations intermédiaires que les femmes s'éloignent le plus des hommes.

Les femmes tatars ont moins fréquemment que les hommes des cheveux noirs. Elles ont beaucoup plus souvent qu'eux des cheveux bruns. Mais chez elles les nuances plus claires que le brun deviennent rares. En réunissant les cheveux les plus pigmentés — du noir au brun — nous trouvons les proportions suivantes :

Femmes		92.1	pour cent
Hommes		80.7	— —

Les femmes se rapprochent, ici encore, plus que les hommes, du groupe ethnique initial fortement pigmenté.

Chez les deux sexes, les nez droits sont dans les mêmes proportions. Et les nez épatés (épatés ou droits épatés) sont aussi, à peu de chose près, dans les mêmes proportions. Par contre, les nez aquilins sont rares chez les femmes tatars (5 % environ, contre plus de 14 % chez les hommes).

CONCLUSIONS

Nous les diviserons en deux parties. Dans la première nous exposerons les résultats fournis par l'examen des 215 Tatars masculins (le résumé concernant l'étude des 38 femmes Tatars se trouve à la suite du chapitre qui les concerne). Dans la seconde partie, nous indiquerons le résultat des comparaisons sexuelles.

La taille moyenne des Tatars (en l'espèce des Tatars de la Dobrodja) est de 1^m657. Chez ce peuple, les tailles au dessus de la

moyenne et les grandes tailles, sont prédominantes sans être très considérables (58 0/0). Les petites tailles sont dans la proportion de 17 0/0 environ. Evidemment, rien que par la nomenclature des tailles, on s'aperçoit que le terme de Tatar s'applique à un groupe humain hétérogène.

Le hauteur du buste est de 889^{mm}. et la longueur des jambes de 803^{mm}. Le rapport de la première longueur à la taille est de 52.60.

La grande envergure moyenne des Tatars est de 1701^{mm}. Et le rapport de la grande envergure à la taille est 102.3. En les comparant à d'autres groupes ethniques venus d'Asie on peut dire que les Tatars ont les bras relativement moins longs que leurs congénères.

L'indice céphalique moyen est 83.34. Il indique la sous-brachycéphalie. Mais cette sous-brachycéphalie n'est que le résultat d'une combinaison des diverses formes céphaliques. Dans la répartition des indices individuels, ce sont les hyperbrachycéphales qui sont les plus nombreux (25.1 0/0).

Les crânes dolichocéphales sont rares chez les Tatars. Des hyperdolichocéphales aux sous-dolichocéphales (compris) nous trouvons 20 0/0 de ces formes céphaliques.

Il existe un rapport entre la valeur de l'indice céphalique et la taille. Au fur et à mesure que la stature s'élève, le chiffre de l'indice céphalique diminue.

La capacité crânienne (comparaison mathématique pouvant servir à l'indiquer) paraît faible chez les Tatars, plus faible que chez les groupes asiatiques étudiés jusqu'à présent.

La largeur du front (frontal minimum) est de 112^{mm}.65 chez les Tatars et la hauteur du crâne de 126^{mm}.46.

Chez les Tatars, la largeur bijugale est de 134^{mm}.8 et la largeur bizygomatique de 143^{mm}.5. Cette largeur bijugale est la plus considérable de toutes celles que nous avons relevées jusqu'à présent.

Nous avons dit que les Tatars (de la Dobrodja) constituent un groupe ethnique hétérogène dans lequel figurent encore d'assez nombreux représentants d'Asiatiques du type mongol ou mongoloïde. La "race" mongole est caractérisée, entre autres choses, par l'écartement des pommettes.

Pour savoir jusqu'à quel point cet écartement des pommettes est un fait réel chez les Tatars, nous avons cherché le rapport du diamètre bijugal à diverses autres grandeurs du corps, à la fois

chez les Tatars et chez les Turcs. Le résultat a toujours été en faveur des Tatars.

L'écartement des pommettes n'est donc pas une apparence. Il est, dans la description du type physique en question, un des caractères qui frappe l'observateur. Et cette observation est confirmée par le compas, d'une façon indubitable.

La hauteur totale de la face ophryo-mentonnaire est de $151^{\text{mm}}.4$; celle de la région ophryo-alvéolaire est de $101^{\text{mm}}.9$ et celle de la région ophryo-nasale de $82^{\text{mm}}.6$. Cette dernière région de la face peut être considérée comme plus développée que chez les autres Asiatiques de l'Asie antérieure.

Il en résulterait que la partie de la face qui est comprise verticalement entre l'ophryon et la base du nez et transversalement entre les deux jugaux, est particulièrement développée chez les Tatars. Je ne sais pas si cette région a été spécialement étudiée sur les crânes tatars.

La longueur du nez est de $53^{\text{mm}}.02$, sa largeur de $37^{\text{mm}}.44$. L'indice nasal moyen est 70.97 .

Les Tatars (de la Dobrodja) ont un indice nasal moyen mésorhinien, mais juste à la limite. Dans le détail des indices individuels on trouve une proportion plus forte de mésorrhiniens que d'autres formes. Mais cette majoration (50.7%) par les mésorrhiniens n'est pas grande. Les nez leptorrhiniens sont nombreux (46%) et les platyrrhiniens très rares (3.2%).

La largeur — absolue et relative — du nez chez les Tatars est particulièrement grande. C'est la plus considérable de celles que nous avons trouvées jusqu'à présent.

Cette largeur particulièrement développée du nez dans sa partie inférieure est aussi un caractère mongoloïde que les Tatars, dans leur ensemble, ont conservée dans la liste de leurs souvenirs physiques héréditaires.

La longueur de l'oreille est de $65 \text{ cm. } 19$; sa largeur de $35 \text{ cm. } 93$. C'est là une oreille de grandeur exceptionnelle. Les Tatars qui sont de plus petite taille que les Turcs Osmanli, les Lazes et les Kurdes (pour prendre seulement des Asiatiques mesurés par nous même) ont une oreille dont la longueur du pavillon dépasse de beaucoup celle de ces populations. Chez les hommes de la Pé-

ninsule des Balkans, je n'ai pas trouvé un seul chiffre qui s'approche de celui là.

Les Tatars sont donc des hommes pourvus de longue oreilles; ce sont des mégalothes.

Le diamètre biangulaire externe est, chez eux, de 97 cm. 81; la largeur interoculaire de 32 cm. 04; et la longueur de l'ouverture palpébrale de 32 cm. 81. Celle de ces trois dimensions qui par sa grandeur, dépasse la même dimension chez les autres groupes ethniques, est la largeur interoculaire. Chez les Tatars, cette région de la face est plus développée que chez les autres hommes que nous avons étudiés.

La longueur moyenne de la bouche chez les Tatars est de 55 cm. 09

Tous les diamètres que nous avons mesurés, qu'ils soient verticaux ou horizontaux, augmentent au fur et à mesure de l'augmentation de la taille. Il n'y a qu'une exception à cette règle. Elle est le fait du diamètre transversal du nez, qui, chez les hommes les plus grands, est moins développé que chez les hommes les moins grands.

Les Tatars ont, le plus souvent, les yeux bruns. Les yeux gris ne sont pas, chez eux, une rareté. Les yeux bleus sont exceptionnels.

Les cheveux des Tatars sont habituellement noirs. Après cette couleur c'est, chez eux, le brun qui domine. Je n'ai pas trouvé dans cette série de 215 hommes un seul d'entre eux ayant des cheveux blonds.

Les Tatars ont généralement le nez droit (49.3 %). Chez eux le nez épaté est rare. Les nez dont la partie inférieure est épatée ou tend à l'épatement ne sont pas, comme on pourrait le croire, particulièrement fréquents. Le nez mongol, le nez kalmouk, écrasé à la racine ne se rencontre guère chez eux que très exceptionnellement. De leurs souvenirs mongols les Tatars n'ont pas gardé celui de la forme nasale. Les nez aquilins sont rares. En résumé, les Tatars (de la Dobrodja) constituent un groupement hétérogène dans lequel les éléments de la majorité ne sont pas issus d'un groupe mongol, mais bien plutôt d'un groupe touranien. Cependant la souche mongole primitive survit encore dans quelques caractères qui font des Tatars des individus exceptionnels dans la Péninsule des Balkans: l'écartement des pommettes, la longueur de l'oreille, la distance interorbitaire. On pourrait y a-

jouter les caractères tirés de l'examen des pilosités de la face. La barbe, fréquemment, présente l'allure caractéristique qu'elle a chez les Mongols : clairsemée et ondulée.

Evidemment, il y a parmi les Tatars des individus qui sont nettement des Mongols. Nous en avons représenté par la photographie, deux ou trois, dans le cours de ce mémoire et un certain nombre de Tatars sont mongoloïdes par plusieurs de leurs caractères somatiques ; mais la majorité des représentants de ce groupe ethnique appartiennent à une autre origine.

Les comparaisons sexuelles conduisent aux résultats suivants :

La différence de la taille, au détriment des femmes, est de onze centimètres.

Le buste est relativement plus développé chez les femmes tatars que chez les hommes.

Et sous ce rapport, les femmes tatars suivent la loi générale.

Pour la stature entière, si l'homme = 100, la femme = 93.3.

Pour le buste, ce rapport est 94.2.

Et pour la grande envergure il est 92.3.

C'est par la hauteur absolue du buste que la femme se rapproche le plus de l'homme.

L'indice céphalique des femmes tatars est légèrement plus élevé que celui des hommes.

Les femmes tatars sont plus souvent hyperbrachycéphales que les hommes et, dans son ensemble, le groupe brachycéphale est chez elle plus puissant.

Les femmes tatars ont le front relativement plus développé (frontal minimum) que les hommes. En examinant le rapport de la largeur du front à la taille et à la hauteur du buste, le résultat obtenu est toujours en faveur des femmes.

Par contre, chez ces dernières, la hauteur du crâne est moins élevée, relativement, que chez les hommes.

Pour la grandeur absolue de front et pour la hauteur du crâne, si l'homme = 100, la femme = respectivement 95.9 et 92.3.

Les diamètres transversaux et verticaux de la face, sont, dans leurs dimensions absolues, naturellement plus développés chez les hommes que chez les femmes. C'est par le diamètre bijugal que

la femme se rapproche le plus de l'homme et c'est par la hauteur ophyro-mentonnaire qu'elle s'en éloigne le plus.

Le nez des femmes tatars est relativement plus long que celui des hommes ; mais il est relativement moins large. La grande largeur du nez, (mesurée d'une aile à l'autre) qui est un caractère mongoloïde survit moins chez les femmes tatars que chez les hommes.

Les femmes tatars sont en majorité leptorrhiniennes, tandis que les hommes sont en majorité mésorrhiniens. Nous n'avons trouvé aucune femme atteinte de platyrrhinie.

L'oreille est, chez les femmes tatars, relativement plus développée (rapport à la taille totale) que chez les hommes du même groupe ethnique. Et ce plus grand développement a lieu dans les deux dimensions principales : longueur et largeur du pavillon. L'« oreillardisme » si caractéristique chez les hommes est encore relativement plus développé chez les femmes.

Pour la longueur et pour la largeur du pavillon, si l'homme = 100, la femme = 96.2 d'un côté et 95.3 de l'autre.

La femme tartare se rapproche beaucoup de l'homme de son groupe ethnique par les dimensions de l'espace interoculaire. Si pour le diamètre biangulaire externe elle est à l'homme comme 94.9 : 100 et pour la largeur de l'ouverture palpébrale comme 93.3 : 100, pour la largeur interoculaire elle atteint le rapport 98.8 montrant ainsi qu'elle possède un espace interoculaire absolument presque aussi grand que celui des hommes.

C'est par cet espace situé entre les deux yeux que les femmes tatars se rapprochent, absolument, le plus des hommes de leur « race ». Même la grandeur du front, — qui chez les femmes tatars est relativement si bien développée, — reste en arrière de la largeur interoculaire.

Les femmes tatars ont la bouche relativement plus grande que les hommes.

Les femmes tartares ont plus souvent que les hommes, les cheveux et les yeux riches en pigment.

Les diverses formes que peut prendre le nez sont les mêmes chez les femmes que chez les hommes, sauf, cependant les nez aquilins qui chez elles sont plus rares.



NOUVELLES OBSERVATIONS
SUR QUELQUES FORMES PEU CONNUES DE LA FAM. NEPIDAE,
ET DESCRIPTIONS D'ESPÈCES NOUVELLES

PAR

A. L. MONTANDON

Laccotrephes ater. L. Stål. Breddin. Montandon
= Steindachneri Ferr.

et Laccotrephes irresectus. nov. Sp.

Le Laccotrephes ater Lin. a été très bien et suffisamment défini par Stål. *Hem. Afr. III* 1865 p. 187 pour être facilement reconnu à sa forme allongée, assez étroite, à côtés latéraux parallèles, les cories droites sur leur bord externe, nullement dilatées postérieurement, avec un prosternum droit sur la partie médiane de son faite longitudinal, mais relevé, tuberculé en avant et en arrière, le tubercule postérieur arrondi, obtus, parfois peu saillant ; et lorsque Stål, *loc. cit.* dit : *»prostethii parte elevata pone medium humiliore, basi et apice haud vel vix tuberculata«*. C'est sans aucun doute par simple opposition aux espèces citées précédemment par lui : *L. grossus* Fab. (devenu plus tard *L. Fabricii* Stål), *L. vicinus* Sign et *L. annulipes* Lap., qui tous trois doivent avoir le prosternum très profondément ensellé au milieu et à tubercules très forts et très élevés en avant et en arrière, qu'il a sans doute un peu exagéré l'atténuation de ce caractère pour mieux faire ressortir la différence très sensible dans la forme du prosternum de ces deux groupes : *L. Fabricii*, *vicinus* et *annulipes* d'une part et *L. ater*, de l'autre qu'il réunissait cependant dans la catégorie : *»a. Prostethio medio longitrorsum elevato, parte elevata medio quam basi distincte humiliore«*. en opposition à la catégorie : *aa. »Prostethio medio longitrorsum elevato, parte elevata ubique aequae alta, nec medio humiliore, antice interdum tu-*

bercula terminato» dans laquelle il ne comprenait alors que *L. limosus* Stål qui est en outre d'une taille beaucoup plus faible.

Il n'y a donc pas à s'y tromper. *L. ater* Lin. est une espèce à dos de l'abdomen noir ou en grande partie d'une teinte foncée à peine un peu plus brunâtre ou rougeâtre parfois sur les côtés latéraux comme Stål l'indique parfaitement. Les dimensions qu'il lui attribue : Long. 27 mill., larg. 7 mill., peuvent cependant varier comme chez toutes les espèces de Nepidae, et sur les séries d'exemplaires qui me sont passés sous les yeux, les extrêmes accusent de 24 à 32 mill., mais toujours bien reconnaissables par leur forme étroite, 6,5 à 8,6 mill.; à côtés latéraux bien parallèles chez les ♂, à élytres très faiblement dilatées en arrière chez les ♀; avec des appendices de la longueur du corps, comme dit Stål, mais généralement un peu plus longs que le corps et atteignant parfois une fois et quart de la longueur du corps.

Elle est aussi extrêmement voisine et pourrait très facilement être confondue avec les petits exemplaires de *L. ruber* L. Stål de l'Inde, sur lesquels a été créée la var : *eusomus* Ferr. et qui ne semblent en différer, à première vue que par la teinte rouge de l'abdomen à sa partie supérieure et souvent aussi en dessous. Cependant chez ces derniers, le prosternum également relevé en avant et en arrière, n'est pas droit sur la partie médiane de son faite, mais presque toujours assez visiblement ensellé, insensiblement relevé peu à peu depuis le milieu jusqu'aux extrémités, et la partie postérieure ainsi insensiblement relevée n'accuse jamais bien franchement un tubercule obtus et élargi comme chez *L. ater* L. Stål.

La dent basilaire du fémur antérieur, toujours bien accusée, assez élevée et le plus souvent à sommet un peu aigu et porté en avant chez *L. ater* L. Stål est toujours très peu élevée et arrondie au sommet chez *L. ruber* L. Stål; et, chez ce dernier le pronotum semble aussi généralement un peu plus atténué en avant surtout chez les ♂. Mais, on ne saurait nier le degré de très proche parenté de ces deux formes, car on peut se trouver parfois, au moins momentanément, assez embarrassé lorsqu'on est en présence d'insectes portant de fausses indications de provenances, comme cela arrive assez fréquemment, surtout dans les vieilles collections.

Nepa Steindachneri Ferr. a été créée sur de petits spécimens, probablement ♂, qui ne diffèrent pas de *L. ater L.*, en synonymie duquel il faut simplement la rattacher. Les types du Musée de Vienne que j'ai pu examiner il y a quelques années ont aussi les appendices de la longueur du corps de l'insecte.

Cette espèce paraît répandue dans toute l'Afrique intertropicale Mozambique, Zululand, Congo. Guinée, Libéria et Nigéria ; elle est même indiquée du Sénégal par Stål, mais je n'ai pas encore examiné d'exemplaires de cette dernière provenance.

Ma collection possède une autre espèce du Sénégal, bien voisine, assez exactement de même forme et de même taille que *L. ater L. Stal*, 30 mill. de longueur, à prosternum tuberculé antérieurement, droit sur le milieu de son faite, et assez fortement relevé à son extrémité postérieure où l'on n'observe cependant aucune trace de tubercule obtus ; avec le dos de l'abdomen noir au milieu et à l'extrémité, rembruni sur les côtés latéraux ; mais, dont la dent basilaire du fémur antérieur est très courte, arrondie au sommet, presque plus courte que chez *L. ruber L. Stål* et qui diffère en outre de *L. ruber* et de *L. ater* par ses appendices grêles, très allongés, au moins deux fois plus longs que le corps de l'insecte, ce qui lui donne un peu l'aspect, en petit, de *L. Fabricii Stål*, mais ce dernier, outre sa grande taille très différente a le prosternum très fortement ensellé au milieu, brusquement et très fortement tuberculé en avant et en arrière.

Le Musée Senckenberg de Francfort possède aussi deux exemplaires du Sénégal appartenant à cette nouvelle forme, je les avais étiquetés en 1909 *L. ater L. variété?*

Déjà en 1898 (*Bull. Soc. Sc. Buc. p. 509, 6 du tirage à part*) j'avais signalé cette forme que je considérais alors comme n'étant peut-être qu'une variété de *L. ater L.*, mais aujourd'hui je l'en sépare comme une espèce bien distincte sous le nom de *Laccorephes irresectus, nov. Sp.* et c'est très probablement aussi à cette dernière qu'appartiennent les exemplaires du Nil Blanc appartenant aux collections du Musée Civique de Gênes, signalés alors avec des appendices presque deux fois plus longs que le corps de l'insecte.

Borborophilus Afzelii Stål*Hem. Afr. 1865. III, p. 188***= *Nepa primitiva* Montand. Bull. Sect. Sc. Ac. Rne 1913 p. 314**

Lorsque j'ai décrit *Nepa primitiva*, je n'avais pas su reconnaître cette forme curieuse, encore bien rare dans les collections et qui n'est autre que *Borborophilus Afzelii Stål*, je m'empresse de reconnaître mon erreur qui a été dissipée par l'étude plus approfondie d'un nouvel exemplaire ♀ qui vient de me passer sous les yeux, provenant de Nufungwa Sampwe, Congo et appartenant aux collections du Musée du Congo Belge à Tervueren.

Ranatra denticulipes Montand.*Ann. Soc. Ent. Fr. 1907 p. 52.***Ranatra instaurata nov. Sp. et Ranatra fuscoannulata Distant. 1904**

Il y a certainement plusieurs espèces voisines qui doivent être confondues sous le nom de *R. denticulipes*. Les types de *R. denticulipes Montand. 1907*, de ma collection, Assinie et Bas Ogoué, ainsi que les exemplaires reçus depuis de la rivière Lunkanga supérieure, Congo Belge oriental et des environs du Fort Sibout, Haut Chari, Tschad, ont les pattes grêles, très allongées, les fémurs antérieurs longs, au moins une fois et tiers de la plus grande longueur du pronotum vu sur le côté et l'extrémité des fémurs postérieurs repliés en arrière atteint ou dépasse même un peu la dernière suture abdominale.

Une autre forme de Kingoyi, Congo (ma collection) et de Banziville Congo Belge, (Musée de Tervueren et ma collection) très voisine et presque de même taille, à peine plus petite que la précédente, a les pattes un peu plus robustes et plus courtes ; les fémurs antérieurs sont seulement à peine un peu plus longs que la plus grande longueur du pronotum vu sur le côté, et, l'extrémité des fémurs postérieurs repliés en arrière, n'atteint guère que le milieu du penultième segment abdominal. J'ai distingué cette nouvelle forme sous le nom de *Ranatra instaurata nov. Sp.*

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer au sujet de *R. denticulipes* Montand. (loc. cit. p. 54), les deux formes précédentes ne sau-

raient être assimilées à *R. nodiceps* Gerst. de Zanzibar, que je ne connais pas en nature mais qui doit avoir une double dent médiane aux fémurs antérieurs et six ou sept petites épines entre ces dents médianes et la base du fémur. Or les deux espèces dont je viens de parler, *R. denticulipes* et *R. instaurata* n'ont qu'une seule dent médiane au côté interne du fémur antérieur, située à peine un peu au-delà de la moitié basilaire du fémur chez *R. instaurata* Montand. et bien franchement au delà du milieu, très sensiblement plus rapprochée de l'extrémité du fémur antérieur chez *R. denticulipes* Montand., et chez ces deux dernières espèces la dent médiane du côté externe du fémur antérieur manque tout à fait, elle est remplacée par une simple petite protubérance très obtuse, à peine un peu plus sensible chez *R. denticulipes* Montand. que chez *R. instaurata* Montand.

D'autre part, les plus petits exemplaires que j'ai pu examiner à nouveau de ces deux espèces, atteignent au moins 26,5 mill. chez *R. instaurata* Montand. ♂ et ♀, et 29 mill. chez le ♂ le moins développé de *R. denticulipes* Montand. La *R. nodiceps* Gerst. de 20 à 25 mill. serait donc bien une forme différente et de taille plus faible, sans tubercules aux fémurs postérieurs (l'auteur n'en fait pas mention), tandis qu'ils sont assez visibles, tout aussi faciles à distinguer que ceux des fémurs antérieurs, aussi sur les fémurs intermédiaires et postérieurs des *R. denticulipes* Montand. et *R. instaurata* Montand.

R. fuscoannulata Distant. Ann. and Mag. of Nat. Hist. 1904, p. 64, figurée ensuite : Transact. of the Zool. Soc. of Lond. XIX. 1909 pl. II, fig. 9, est certainement très voisine des deux espèces précédentes et n'aurait, comme elles, qu'une seule dent médiane au fémur antérieur, mais l'auteur ne parle nulle part des petits tubercules des fémurs, elle a 35 mill. de longueur du corps, sans les appendices qui doivent avoir presque la longueur de l'abdomen puisque M. Distant dit qu'ils sont mutilés à l'extrémité et que ce qui en reste nous les représente déjà presque aussi longs que l'abdomen. M. Distant n'a pas établi non plus de distinctions sexuelles. Si l'on s'en rapporte au dessin qu'il en a donné, loc. cit., *R. fuscoannulata* Dist. aurait les fémurs antérieurs à peine plus longs que le pronotum, ce qui ne permet pas de la confondre avec *R.*

denticulipes Montand. qui a les fémurs antérieurs plus grêles et beaucoup plus longs que la plus grande longueur du pronotum vu sur le côté. Par contre, les pattes postérieures de la figure de *R. fuscoannulata Dist.* paraîtraient assez développées, presque comme chez *R. denticulipes Montand.*, et leur extrémité atteindrait la dernière suture abdominale ce qui suffirait aussi pour la distinguer de *R. instaurata Montand.* chez laquelle, comme nous l'avons vu, l'extrémité des fémurs postérieurs n'atteint que le milieu du penultième segment abdominal.

L'extrémité acuminée du segment génital ♀ dépasse un peu l'abdomen sous la base des appendices chez *R. instaurata Montand.* et le penultième segment abdominal est aussi relevé, cintré sur la ligne médiane longitudinale de la moitié postérieure du segment. Il faudrait revoir les ♀ de *R. denticulipes Montand.* (ma collection ne possède que des ♂) pour s'assurer de la forme de cette pièce génitale que j'ai indiquée comme dépassant très visiblement l'extrémité de l'abdomen, lors de sa description, *Ann. Soc. Ent. de Fr. 1907, p. 53*, où plusieurs formes voisines étaient peut-être alors confondues.

Les appendices sont aussi proportionnellement un peu plus courts, à peine un peu plus de la moitié de la longueur de l'abdomen chez *R. instaurata Montand.* ou presque les trois quarts de la longueur de l'abdomen chez *R. denticulipes Montand.* Chez ces deux espèces les appendices sont fusiformes, c'est-à-dire plus élargis vers leur base où ils sont aussi couverts d'une épaisse bordure de soies denses et serrées sous leur tranche inférieure. En outre le vertex est orné d'un petit tubercule médian légèrement aplati latéralement chez les deux espèces, ce qui les séparerait encore de *R. fusco annulata Dist.* où l'auteur ne mentionne pas de tubercule sur le vertex, et qui ne se soupçonne même pas dans la figure qu'il en a donnée.

R. fusco annulata Dist. rapportée de l'immense massif montagneux du Ruwenzori, à l'ouest du grand lac Victoria Nyanza, paraît encore différer des deux espèces précédentes, *denticulipes* et *instaurata* par la forme de son pronotum à peine un peu plus élargi à sa partie postérieure qu'à sa partie antérieure, tandis que chez les deux autres espèces que je viens de citer, la partie posté-

rière du pronotum est plus visiblement dilatée, plus large que la partie antérieure. Mais ce caractère n'est pas toujours d'une stabilité bien constante, comme je l'ai déjà fait remarquer pour plusieurs autres espèces du genre *Ranatra*; et, j'ai aussi sous les yeux en ce moment, un exemplaire ♀ à pronotum un peu plus dilaté postérieurement que sur la figure donnée par M. Distant, provenant de Banzyville, Congo Belge et appartenant aux collections du Musée de Tervueren, mesurant 37 mill. de longueur sans les appendices qui manquent malheureusement; chez cet exemplaire le tubercule du vertex est assez obtus pour ne pas être très bien remarqué, ce qui expliquerait peut-être qu'il n'ait pas été mentionné pour l'exemplaire qui a servi à la description de M. Distant; et, les proportions des pattes seraient assez fidèlement conformes à celles données par le dessin de M. Distant, j'ai donc cru pouvoir l'assimiler, au moins provisoirement, avec un point de doute, à *R. fusco annulata* Dist.

Le metasternum de cet exemplaire est malheureusement traversé et endommagé à sa partie antérieure par l'épingle qui supporte l'insecte, mais les côtés latéraux de cette pièce paraissent un peu étendus de chaque côté avec les bords postérieurs de la plaque metasternale assez fortement sinués, c'est peut-être cela que M. Distant a voulu désigner dans sa trop brève indication „metasternum bilobed“ (loc. cit. p. 64).

Le segment génital ♀ de cet exemplaire du Musée de Tervueren est aussi acuminé en pointe aiguë qui dépasse l'extrémité de l'abdomen sous la base des appendices.

Les anneaux bruns de ses fémurs intermédiaires et postérieurs bien visibles, sont un peu mieux accentués que chez *R. instaurata* et *denticulipes* où ils existent cependant aussi, d'une façon un peu moins nette cependant, surtout chez *R. denticulipes* Montand.

Ranatra spinifrons Montand.

= *Ranatra Stăli* Montd. var *Spinifrons* Montandon 1910.

Outre les caractères différentiels que j'ai déjà indiqués, *Bull. de la Soc. Sc. Bucarest* 1905, p. 390 et plus tard : *Ann. Mus. Nat. Hung. Budapest* 1910, p. 166; fémurs antérieurs moins

franchement dentés à leur extrémité que chez *R. Stâli Montand.* plutôt simplement sinués ; appendices proportionnellement plus allongés que chez *R. Stâli Montand.*, environ les deux tiers de la longueur de l'abdomen ; et, surtout le tubercule aigu en lame aplatie sur ses côtés latéraux et très élevée sur le vertex entre les yeux ; cette espèce que je considère aujourd'hui comme bien distincte se sépare encore de *R. Stâli Montand.* par ses tibias intermédiaires très sensiblement plus courts que leurs fémurs. Chez *R. Parmata Mayr* très voisine des deux précédentes : *R. Spinifrons Montand.* et *R. Stâli Montand.*, les tibias intermédiaires sont aussi un peu plus courts que leurs fémurs ; le pronotum d'une forme un peu plus robuste et un peu moins allongée ; les hanches antérieures un peu plus fortes et proportionnellement aussi un peu moins allongées. L'indication donnée en 1905 «*fémurs grêles et visiblement plus longs que le pronotum vu sur le côté*» risquerait d'être mal interprétée et je dois la modifier, ce terme «*visiblement*» résumait alors ma pensée de 1905, absorbée à ce moment par le contraste de cette forme avec celle des vrais *Cercotmetus* auxquels G. Mayr l'avait assimilée à tort, et chez lesquels ces fémurs antérieurs sont toujours beaucoup plus courts que le pronotum, aussi faut-il traduire ce mot «*visiblement*» comme à peine, ou même imperceptiblement et comme une simple opposition à ce même caractère chez les vrais *Cercotmetus* ; car si on prend la longueur du côté du pronotum un peu obliquement depuis l'extrémité de la dilatation antérieure jusqu'à l'extrémité de la dilatation postérieure, cette dimension est presque exactement la même que celle de la longueur du fémur antérieur. Les appendices courts de cette espèce permettront aussi de la distinguer plus facilement ; ces appendices ne sont guère qu'un peu plus du tiers de la longueur de l'abdomen, tandis que chez *R. Stâli Montand.* ces appendices sont de la moitié de la longueur de l'abdomen et chez *R. Spinifrons Montand.* ils sont au moins les trois quarts de la longueur de l'abdomen.

Avril, 1914.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA IANUARIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

Presiunea at- mosferică la 0 ^h în mm.	Temperatura aerului C ^o				Ume- zeala aerului		Heliografal în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C ^o	Radiațiunea minimă C ^o	Temp. solul. C ^o		Nebulozitatea 0—10	Vântul		Inălțimea în m. pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
	Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				30 cm	60 cm		Direcția dominantă	Inălțimea în m. pe secundă				
758.8	1.5	4.6	0.6	4.0	4.8	93.1	—	2.1	-1.5	2.5	3.9	10.0	ENE	6.9	6.0	0.1	☉ ^{08h20} , * ⁰ † ⁰ -11 ^{h35} , ☾ ^{11h5}	
56.1	0.3	1.5	-0.9	2.4	4.5	94.6	—	2.0	0.4	2.0	4.0	10.0	ENE, W	5.8	16.6	0.1	☉ ^{0h} , * ⁰ † ^{0h} 45, * ^{04h57,6h50,8h40} , [21 ^{h30}	
52.5	-1.8	-0.2	-2.9	2.7	3.5	89.7	6.7	1.1	-3.4	1.9	3.8	3.7	WNW, W	5.5	1.2	0.1	☉ ^{0a}	
58.0	-3.4	0.9	-5.8	6.7	2.8	79.6	8.8	4.5	-7.8	1.6	3.7	0.0	WNW, WSW	3.8	—	0.4	☉ ^{0a} , ☾ ^{2p}	
56.1	-4.1	0.6	-6.9	7.5	3.0	90.9	8.8	4.0	-8.2	1.4	3.7	0.7	WSW	3.5	—	0.1	☉ ^{0a} , ☾ ^{1a}	
48.0	-4.8	2.0	-9.5	11.5	2.8	89.2	8.8	5.3	-9.7	1.1	3.5	0.0	WSW	2.0	—	0.3	☉ ^{0a} , ☾ ^{1a}	
44.7	-8.0	-3.5	-11.5	8.0	2.2	89.4	5.8	1.0	-11.2	0.9	3.3	6.7	WSW	2.1	—	0.0	☉ ^{0a} , ☉ ^{0a} -10 ^{h30} , ☾ ^{0a} -13 ^{h40} , ☉ ⁰ 19-p	
52.4	-2.0	0.5	-9.5	10.0	3.7	94.5	—	2.7	-10.9	0.7	3.2	10.0	NW	1.7	0.0	0.1	☉ ^{0a} , ☾ ^{0a} -12 ^h , * ⁰ 12 ^h -15 ^h	
53.5	-5.0	0.5	-7.5	8.0	3.2	91.3	4.2	2.4	-8.3	0.6	3.0	4.3	WSW	3.2	—	0.1	☉ ^{0a}	
47.9	-3.5	1.8	-8.2	10.0	3.2	87.5	2.4	9.2	-10.0	0.5	2.9	7.3	WSW	4.1	0.7	0.2	☉ ^{0a} , * ⁰ † ^{0a} 4 ^{h15} , * ⁰ 11 ^h , * ⁰ 17 ^h	
56.4	-9.5	-4.8	-12.5	7.7	1.8	79.7	8.3	0.5	-12.1	0.3	2.9	0.3	WSW	4.0	—	0.4	☉ ^{0a} , ☾ ^{1a}	
60.9	-11.5	-5.5	-16.5	11.0	1.6	83.3	9.0	-0.2	-17.0	-0.1	2.4	0.7	SW, SE	1.4	—	0.4	☉ ^{0a} , ☾ ^{1a}	
65.3	-8.5	-4.0	-13.5	9.5	1.9	83.1	0.9	1.8	-16.8	-1.1	2.0	9.0	SE, E	1.3	—	0.0	☉ ^{0a} , ☾ ^{1a}	
62.3	-7.2	-6.0	-8.5	2.5	2.3	85.7	—	-3.5	-9.5	-0.9	1.9	10.0	E, ENE	4.1	0.2	0.4	☉ ^{0a} , * ⁰ † ^{0a} a-12 ^h , * ⁰ 22 ^{h30} -24 ^h	
57.0	-5.5	-4.0	-7.0	3.0	2.7	91.2	—	0.2	-6.5	-0.9	1.9	10.0	ENE	3.5	1.4	0.3	☉ ^{0a} , * ⁰ † ^{0a} 0 ^h , * ⁰ 19 ^{h50} , * ⁰ 20 ^{h5}	
58.2	-4.2	-2.0	-6.4	4.4	2.8	84.2	—	1.5	-5.8	-0.7	2.0	10.0	E, SW	1.4	1.0	0.2	☉ ^{0a}	
49.7	-3.2	-2.1	-4.2	2.1	3.4	96.9	—	0.4	-3.4	-0.5	2.0	10.0	ENE	4.6	1.0	0.0	☉ ^{0a} , ☉ ^{0a} , ☾ ^{0a} , * ⁰ 9 ^h , ☉ ⁰ 12 ^{h30}	
46.7	-1.9	0.0	-4.5	4.5	3.8	95.3	—	0.0	-3.0	-0.4	2.0	10.0	ENE, WSW	5.0	20.1	0.0	☉ ^{0a} , ☉ ⁰ 0 ^{h25} , ☉ ⁰ 0 ^{h25} , * ⁰ 1 ^h 0 ^{h35}	
54.8	-4.5	-1.0	-5.8	4.8	3.2	92.5	—	1.8	-5.8	-0.3	1.9	10.0	ENE	8.4	0.0	0.0	☉ ^{0a} , ☉ ⁰ 10 ^h , * ⁰ † ⁰ 19 ^{h55} , * ⁰ † ⁰ 12 ^{h30}	
50.6	-6.0	-4.3	-7.9	3.6	2.7	92.4	—	-0.8	-6.0	-0.6	1.9	10.0	ENE, WSW	7.2	17.4	0.0	☉ ^{0a} , * ⁰ † ^{0a} 1 ^h 10 ^h , ☉ ⁰ 0 ^h , * ⁰ † ⁰ 9 ^h	
53.0	-7.5	-2.4	-10.2	7.8	2.3	85.7	6.9	10.5	-11.1	-0.9	1.9	1.7	WSW	2.3	—	0.0	☉ ^{2a}	
55.0	-5.5	-3.4	-9.0	5.6	2.4	80.2	—	0.8	-10.2	-1.2	1.7	10.0	ESE, E	2.1	0.0	0.0	☉ ^{2a} , * ⁰ † ^{0a} 10 ^{h40} -p	
60.9	-3.0	-1.5	-5.2	3.7	2.7	75.8	—	0.8	-5.1	-1.0	1.7	10.0	E	1.7	0.0	0.0	☉ ^{2a}	
65.3	-6.8	-1.9	-9.7	7.8	2.2	81.2	6.5	2.3	-13.4	-1.1	1.6	1.3	WSW, SE	1.1	—	0.2	☉ ^{2a} , ☾ ^{0a}	
68.2	-12.9	-8.5	-17.6	9.1	1.6	93.1	3.8	-0.3	-16.8	-2.2	1.6	0.7	ESE, WSW	3.1	—	0.0	☉ ^{2a} , ☉ ¹ 1 ^h 0 ^a -15 ^h , ☉ ⁰ 8 ^{h40} -12 ^{h20}	
65.5	-9.6	-3.8	-14.2	10.4	1.7	82.7	9.4	1.7	-15.0	-3.0	1.4	0.7	WSW	4.2	—	0.2	☉ ^{2a}	
59.6	-10.1	-2.9	-15.1	12.2	1.7	81.8	9.4	3.1	-15.3	-3.2	1.2	0.0	WSW	3.8	—	0.0	☉ ^{2a} , ☾ ^{0a}	
58.8	-10.4	-3.3	-17.6	14.3	1.6	78.4	9.5	0.8	-18.3	-4.0	1.0	0.0	WSW, ENE	2.3	—	0.2	☉ ^{2a} , ☾ ^{0a}	
63.9	-4.4	0.9	-11.1	12.0	2.7	81.1	—	3.3	-15.0	-3.6	1.0	10.0	ENE	1.4	—	0.0	☉ ^{2a} , ☾ ^{0a} , ☉ ⁰ 8 ^{h40} -11 ^{h35}	
63.3	-3.2	-0.9	-3.8	2.9	3.1	86.4	—	0.5	-3.9	-2.1	0.8	10.0	WSW	3.6	—	0.5	☉ ^{2a}	
64.0	-6.2	-3.4	-7.5	4.1	2.5	89.4	3.0	1.2	-12.4	-1.8	0.7	6.7	WSW	5.0	—	0.0	☉ ^{2a} , ☉ ^{0a} -11 ^{h20} , ☾ ^{0a} -13 ^{h35}	
57.0	-5.6	-1.8	-8.7	6.9	2.7	87.1	112.2	2.0	-9.5	-0.5	2.3	5.9	WSW	3.5	63.6	4.3		

Luna Ianuarie 1914 a fost caracterizată la București prin zăpadă abundentă și printr'un frig simțitor care a avut loc mai ales ultima sa decadă.

Temperatura lunară, — 506, este cu peste un grad mai coborâtă decât valoarea normală corespunzătoare, dedusă din perioada 40 de ani de observațiuni termometrice, 1871-1910. Cu toate acestea, în intervalul pomenit au fost multe luni ianuarie mai frumoase ca cea de acum cu deosebire acelea din 1893 și 1907 ale căror temperaturi au fost respectiv egale cu -4006 și -705, mersul zilnic al temperaturii lunii ianuarie care face obiectul acestei recensțiuni, se observă două perioade friguroase foarte bine tinct: una de la 11 la 15 și alta — în care frigul a fost și mai pronunțat — de la 24 la sfârșitul lunii; în această din urmă perioadă observațiile zilnice au fost cu 29 la 89 mai coborâtă decât valorile normale corespunzătoare. Temperatura minimă absolută, —1706, înregistrată în zilele de 25 și 28, nu este excepțională căci în foarte mulți ani de la 1877 încoa, aceeași temperatură s'a coborât în ianuarie supt —2000 ajungând la —3005 în anul 1898. O perioadă mai puțin rece a avut loc în primele 4 zile ale lunii în care s'a înregistrat și temperatura maximă absolută +406, în ziua de 1. Au fost în total 30 de zile cu îngheț din cari 22 au fost de iarnă; de acei în această lună sunt respectiv 29 și 15 de asemenea zile. Cantitatea totală a precipitațiilor atmosferice, 58 mm., reprezintă aproape îndoitul celei ce se adună în mod normal în ianuarie (32 mm). Aproape întreaga această cantitate a provenit din zăpadă care a căzut în 9 zile. Ninsorea din primele 2 zile ale lunii și mai cu deosebire aceea de la 18 la 21, a fost viscolită de Crivăț formând vane și împiedicând circulațiunea. În total s'a putut măsura 34 cm de zăpadă care a acoperit solul în 28 de zile cu o pătură mijlocie zăpadă de 14 cm. Presiunea atmosferică lunară, 757 mm, a fost normală. Barometrul a avut o variațiune de 26 mm, între 743 mm ziua de 18 și 769 mm la 25. Vântul dominant a fost Austrul (WSW) care a suflat în proporțiune de peste 50% din numărul total observațiuni. Vânt tare a bătu în 5 zile, Crivățul atingând în noaptea de 19 la 20 cea mai mare înălțime din cursul lunii, de 15 metri pe secundă. Umezeala aerului a fost num i cu 20% mai mică, iar cerul mai puțin înnoat ca de obicei. Am avut 11 zile senine, cinci pe secundă și 15 acoperite, pe când în mod normal sunt respectiv 7,9 și 15 din aceste zile. Soarele a strălucit 112 ore în 17 zile; de ceoi se arată în 19 zile pe o durată totală de 88 de ore. În 10 zile s'a notat brumă, iar în câte 5 ceață și chiciură.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA FEVRUARIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului d'asupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0 ^h în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Heliograf în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solului C°		Nebulositatea 0-10	Vântul		Direcția dominantă	Viteza în m pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adânc.	30 cm		60 cm						
1	765.1	-4.5	0.6	-10.5	11.1	2.7	81.4	3.9	5.0	-10.6	-2.4	0.5	7.0	WSW	4.1	—	0.3	☼ ² , ☼ ^{17h-19h30}		
2	66.8	-3.5	1.5	-8.2	9.7	3.0	85.6	9.7	5.6	-8.4	-1.8	0.6	0.3	WSW	3.0	—	0.2	☼ ² , ☼ ^{0a}		
3	64.2	-4.4	2.0	-9.1	11.1	3.0	89.1	9.7	6.0	-8.7	-1.9	0.6	0.0	WSW	3.5	—	0.3	☼ ¹ , ☼ ^{0a}		
4	63.8	-4.4	2.2	-10.1	12.3	2.8	83.5	9.8	6.3	-9.8	-2.0	0.6	0.0	WSW,SW	2.6	—	0.3	☼ ¹ , ☼ ^{1a}		
5	66.2	-3.6	2.9	-8.5	11.4	2.8	80.7	9.8	9.8	-9.0	-1.7	0.4	0.0	WSW	2.2	—	0.0	☼ ¹ , ☼ ^{1a}		
6	63.5	-7.1	-0.6	-13.0	12.4	2.3	90.1	6.1	4.7	-12.0	-1.9	0.6	3.7	WSW,SW	2.0	—	0.0	☼ ¹ , ☼ ^{17h} ☼ ^{17a-11h}		
7	62.2	-6.8	-2.4	-11.0	8.6	2.4	89.9	3.8	1.5	-11.4	-2.4	0.6	9.3	SW,ESE	0.6	—	0.0	☼ ¹ , ☼ ^{17a-p} , ☼ ^{0a-12h}		
8	63.3	-9.0	-5.5	-12.0	6.5	2.1	90.8	—	-0.5	-10.3	-2.5	0.3	10.0	WSW	0.7	—	0.4	☼ ¹ , ☼ ^{17a-p}		
9	64.4	-5.3	-3.2	-8.7	5.5	3.0	95.7	—	0.0	-7.6	-2.2	0.4	10.0	ENE	1.3	—	0.0	☼ ¹ , ☼ ^{01h} ☼ ^{1a-p}		
10	65.0	-0.8	1.9	-3.8	5.7	4.0	95.5	—	1.2	-3.8	-1.3	0.4	10.0	ENE,WSW	1.6	0.5	0.0	☼ ¹ , ☼ ^{0h} ☼ ^{17a} , ☼ ^{11h15} , ☼ ^{013h17}		
11	65.5	-3.0	-0.2	-4.5	4.3	3.3	90.3	—	2.4	-5.0	-0.8	0.5	7.7	WSW	2.6	0.3	0.3	☼ ¹ , ☼ ^{00h} ☼ ^{15-1h}		
12	64.3	-1.5	0.5	-5.5	6.0	3.3	82.0	—	2.3	-7.0	-1.3	0.5	10.0	WSW	1.5	—	0.1	☼ ¹		
13	63.1	-1.4	0.1	-2.9	3.0	3.6	85.7	—	1.4	-3.3	-0.6	0.5	10.0	ENE	2.8	—	0.2	☼ ¹		
14	65.3	-0.7	1.6	-2.4	4.0	3.6	83.5	—	5.0	-2.5	-0.5	0.6	9.7	WNW,WSW	2.0	—	0.2	☼ ¹		
15	67.0	-1.8	1.2	-4.0	5.2	3.3	84.5	—	3.8	-5.3	-0.4	0.6	6.7	WSW	1.8	—	0.2	☼ ¹		
16	63.6	-5.9	0.5	-11.1	11.6	2.6	90.0	10.3	3.5	-11.6	-0.7	0.5	0.0	WSW,W	4.3	—	0.3	☼ ¹ , ☼ ^{1a}		
17	56.9	-6.7	1.0	-13.1	14.1	2.4	86.0	10.4	3.2	-12.3	-1.5	0.6	0.0	WSW	3.9	—	0.2	☼ ¹ , ☼ ^{2a}		
18	56.2	-2.9	5.0	-11.8	16.8	2.9	75.5	10.5	9.1	-12.0	-1.8	0.6	2.0	WSW,ESE	2.7	—	0.3	☼ ¹ , ☼ ^{1a}		
19	53.4	-2.3	2.2	-4.9	7.1	3.7	93.2	0.8	7.0	-5.3	-1.0	0.6	6.3	ESE,WSW	2.5	—	0.2	☼ ¹ , ☼ ^{17a-12h10}		
20	50.0	1.2	5.1	-4.5	9.6	4.1	86.3	10.6	12.3	-4.2	-0.6	0.6	0.0	WSW	4.4	—	0.2	☼ ¹ , ☼ ^{0a}		
21	52.8	2.9	8.0	0.0	8.0	4.9	87.0	10.6	16.2	-2.1	—	—	0.3	WSW,W	3.5	—	0.6	☼ ^{0a} , ☼ ^{0a}		
22	53.3	3.0	10.8	-3.3	14.1	4.5	80.2	10.7	13.0	-4.8	—	—	0.7	W,WSW	1.4	—	0.4	☼ ^{0a}		
23	46.2	4.6	11.0	-0.3	11.3	5.0	80.0	10.7	16.8	-2.2	—	—	1.7	WSW	0.9	—	0.5	—		
24	42.7	5.6	13.0	0.0	13.0	5.7	86.4	10.8	16.3	-2.0	—	—	3.0	NE,SW	1.1	—	0.0	☼ ^{0a} , ☼ ^{07h20-8h35}		
25	50.4	1.5	4.0	-1.0	5.0	4.9	96.5	—	9.7	-1.2	—	—	10.0	ENE	2.9	—	0.2	☼ ^{17a-p}		
26	55.2	3.2	6.5	-0.3	6.8	5.6	97.3	—	11.5	0.4	—	—	10.0	ENE	4.3	—	0.1	☼ ^{17a-16h35}		
27	55.1	6.6	10.5	3.0	7.5	6.5	89.4	0.6	15.7	0.8	—	—	9.3	ENE	5.0	—	0.3	—		
28	51.8	5.0	7.6	3.0	4.6	5.6	89.7	—	9.3	3.4	—	—	10.0	ENE	6.2	—	0.2	☼ ^{0a} , ☼ ^{15h25} , ☼ ^{21h} , ☼ ^{23h}		
M.	59.2	-1.5	3.1	-5.7	8.8	3.7	87.4	138.8	7.1	-6.0	-1.5	0.5	5.3	WSW	2.7	0.8	6.0			

Luna Februarie, considerată ca ultima lună a iernii, deși a început printr'un ger bine simțit care s'a menținut aproape în toată decada întâia, totuși, în general, ea a fost normal de friguroasă din cauza perioadelor calde din ultima decadă. În ce privește precipitațiile atmosferice, ea a fost lipsită aproape cu totul. Temperatura lunară, -105, este numai cu trei zecimi de grad mai rece decât valoarea normală corespunzătoare, de la 40 de ani de observațiuni termometrice, 1871—1910. Limitele între care această temperatură a variat în luna Februarie și în intervalul pomenit sunt: -60¹ în 1875 și +40¹ în 1910. Zilele dela 1 la 9, din luna Februarie de care ne ocupăm, precum și cele de la 16 la 17 au fost cele mai friguroase; în această din urmă zi termometrul a atins cea mai coborâtă valoare din cursul lunii, -130¹. Începând cu ziua de 20 timpul s'a încălzit din ce în ce mai mult, așa că la 27 am avut ziua cea mai caldă, cu toate că temperatura max. m. absolută, +130¹, se înregistrase la 24. Alături această din urmă temperatură cât și cea minimă absolută din ziua de 17 sunt cuprinse în limite normale, înceci de la 1377 încoace aceste temperaturi au variat în luna Februarie între 220³ în 1899 și -220³ în 1911. Au fost în total 26 de zile cu îngheț, din cari 5 de iarnă; de obicei în această lună sunt 23 zile de prima categorie și 8 din cea de a doua. Cantitatea totală a precipitațiilor atmosferice din această lună, numai 1 mm, este o cantitate neglijabilă față de aceea ce se adună de obicei (29 mm). Dela 1865 încoace, de când se fac la București observațiuni udometrice, un singur an, 1891, a fost tot atât de lipsit de precipitațiuni în luna Februarie. Tot printre aceștia putem cită anii: 1868, 1869, 1880—1892, 1884, 1893 și 1913, în cari cantitățile de apă din această lună n'au întrecut 10 mm. Luna Februarie cea mai bogată în precipitațiuni din intervalul amintit a fost cea din 1895, în care s'au adunat 147 mm de apă. În luna de care ne ocupăm au fost 2 zile cu cantități apreciabile de apă, provenită din puțină ninsoare care s'a topit repede; cu toate acestea, solul a fost acoperit în 21 de zile cu o pătură mijlocie de 15 cm de zăpadă căzută în luna precedentă. Presiunea atmosferică lunară, 759 mm, este cu 2 mm mai ridicată decât valoarea normală. Coloana barometrică a avut o variațiune de 26 mm, între 768 mm în ziua de 15 și 742 mm la 24. Vântul dominant a fost Austrul (wsW), care a suflat în proporțiune de peste 500⁰ din numărul total de observațiuni. A fost numai o singură zi cu vânt tare, la 28, când Țuțala Crivățului trecuse de 12 metri pe secundă. Umezeala aerului a fost cu 6⁰ mai mare ca în mod normal. În 3 zile, la 6, 10 și 26, umezeala relativă atinsese la 8 ore a. m. punctul de saturațiune. Cu toate că a fost o perioadă de 8 zile consecutive, dela 8 la 15, în care cerul a fost acoperit, nebulositatea mijlocie a fost mai mică ca cea normală. Repartizate după gradul de înnoare, am avut 12 zile senine, 4 noroase și 12 acoperite, pe când de obicei sunt 7, 8 și 13 de asemenea zile. Soarele s'a arătat în 17 zile, pe o durată totală de 139 de ore, în loc de 97 de ore cât strălucește de obicei. În 5 zile s'a notat chiciură, iar în câte 11 zile ceață și brumă. Ceața din nopțile dela 8 spre 9 și 9 spre 10 ale lunii, a fost atât de deasă încât cu multă greutate se putea vedea la distanță de câțiva pași.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE
FĂCUTE LA
OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI
LUNA MARTIE 1914 st. n.
Director: N. COCULESCU.
Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0 ^o în mm.	Temperatura aerului C ^o				Ume- zeala aerului		Heliograful în ore și secimi	Insolația maximă C ^o	Radiațiunea minimă C ^o	Temp. solului C ^o		Nebulositatea 0-10	Vântul		Iuteala în m. pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adâncime 30 cm. 60 cm.			Direcția dominantă					
1	754.7	1.0	5.0	-0.4	5.4	4.3	85.0	—	6.3	0.2	3.0	3.8	10.0	E	2.3	9.4	0.2	☼ ⁰ a,* ⁰ 4 ⁰ h,☼ ⁰ h,* ⁰ 20 ^h 30	
2	53.4	0.4	2.5	-0.1	2.6	4.2	90.0	—	4.3	-0.2	2.0	2.8	10.0	SE	1.7	0.5	0.3	☼ ⁰ a,* ⁰ a-p	
3	52.4	-0.2	3.6	-1.8	5.4	4.1	89.1	1.7	13.9	-2.3	1.8	2.4	6.7	ENE	1.7	0.0	0.2	☼ ⁰ a,* ⁷ 20-9 ^h 30	
4	52.8	-0.3	2.6	-2.7	5.3	4.0	89.6	—	7.1	-4.3	1.5	2.3	10.0	ENE	2.0	—	0.0	☼ ⁰ a,* ⁰ 22 ^h 15-24 ^h	
5	50.8	1.9	4.8	0.2	4.6	4.9	91.8	—	8.2	0.5	1.8	2.2	7.7	ENE	2.0	7.2	0.0	☼ ⁰ h,* ⁰ 6 ^h 45,9 ^h ,☼ ⁰ 11 ^h 40	
6	47.1	4.0	9.8	-1.0	10.8	4.8	80.9	4.8	17.3	-1.0	2.4	2.4	7.3	WSW	2.7	—	0.6	☼ ⁰ a-9 ^h 20	
7	43.8	9.0	15.3	3.4	11.9	6.5	74.0	7.0	22.5	1.9	4.6	3.0	6.7	WSW	3.0	—	1.3	—	
8	48.4	10.9	16.0	6.6	9.4	7.1	70.3	8.3	24.5	7.0	6.9	4.2	3.7	WSW	3.7	—	1.8	—	
9	52.9	12.3	20.0	4.3	15.7	7.4	70.7	10.2	27.7	1.4	7.9	5.2	2.7	WSW	2.0	—	1.8	—	
10	52.9	12.8	20.3	6.0	14.3	7.0	66.9	9.9	27.0	4.7	9.1	6.3	3.3	WSW	2.7	—	1.9	—	
11	51.7	14.5	21.3	7.4	13.9	7.7	63.4	3.5	30.7	3.8	9.9	7.1	8.7	WSW	3.0	—	1.9	—	
12	53.1	6.1	16.0	4.2	11.8	5.9	78.9	—	15.1	2.7	9.7	7.8	9.0	ENE,NW	1.7	0.8	0.6	☼ ⁰ h55-7 ^h 20,☼ ⁰ 15 ^h 35-16 ^h 45,☼ ⁰ 16 ^h	
13	60.8	4.2	9.1	-0.3	9.4	4.3	71.4	3.2	23.0	-3.2	6.6	7.3	3.7	WSW	1.7	—	0.8	☼ ⁰ a [35-18 ^h 25	
14	62.9	3.7	8.9	1.1	7.8	3.8	67.3	5.9	25.0	-2.6	5.9	6.6	4.7	ENE	1.7	—	0.7	—	
15	64.6	3.8	11.2	-2.2	13.4	3.0	57.6	11.7	26.7	-5.0	5.4	6.2	0.3	ENE	1.7	—	1.0	☼ ⁰ a	
16	56.4	5.5	13.8	-1.6	15.4	4.3	68.7	8.7	30.7	-4.7	5.6	6.1	3.7	ENE	0.3	—	0.6	☼ ⁰ a	
17	45.2	10.0	17.8	0.5	17.3	5.4	61.5	9.2	31.2	-2.8	6.8	6.2	1.0	WSW	1.3	—	1.1	☼ ⁰ a	
18	45.6	6.6	12.2	5.2	7.0	4.9	69.9	—	19.2	4.6	8.3	6.9	10.0	ENE	3.7	0.6	1.1	☼ ⁰ h30-9 ^h ,20 ^h 15-24 ^h ,☼ ⁰ 7 ^h 10-16 ^h	
19	53.5	6.2	10.3	2.3	8.0	6.0	86.0	—	17.6	2.0	7.0	7.1	6.7	WSW,SE	1.3	9.0	0.3	☼ ⁰ h-4 ^h	
20	50.8	8.0	14.5	1.9	12.6	5.7	72.8	11.7	25.5	-1.2	7.2	6.9	2.0	WSW	2.0	—	1.1	—	
21	48.8	10.0	18.8	3.0	15.8	5.6	66.4	5.5	31.2	-1.3	7.8	7.1	6.0	ENE	0.3	—	0.8	—	
22	44.3	8.4	18.7	5.0	13.7	6.9	79.8	7.2	30.0	2.0	8.6	7.6	3.0	WSW	3.7	2.0	1.2	☼ ⁰ 1a,☼ ⁰ 1 ^h 50-16 ^h 45,☼ ⁰ 13 ^h 10-14 ^h 2	
23	51.7	9.8	16.6	3.3	13.3	4.8	60.7	7.7	29.0	-0.2	8.3	7.8	5.0	WSW	2.0	—	1.7	—	
24	49.6	9.5	16.0	3.5	12.5	5.7	64.6	1.6	27.3	-1.7	8.6	7.9	6.0	ENE,WSW	1.3	—	0.7	☼ ⁰ 1a	
25	45.4	11.1	18.2	6.0	12.2	5.9	63.3	10.7	36.1	2.6	9.8	8.2	3.7	WSW	1.7	—	1.4	—	
26	38.3	10.8	17.8	6.9	10.9	7.6	73.8	4.6	38.0	3.3	10.7	8.7	5.7	NE	1.0	1.7	0.9	☼ ⁰ 4 ^h 15-4 ^h 50,13 ^h 45-13 ^h 55	
27	32.6	9.1	11.9	7.0	4.9	7.1	84.5	0.7	19.3	4.1	10.3	9.2	9.7	WSW,SSE	1.7	2.1	0.8	☼ ⁰ 6 ^h 30,☼ ⁰ 11 ^h 30☼ ⁰ 15 ^h 2,17 ^h 22 ^h 7	
28	38.1	8.2	12.5	4.4	8.1	6.3	81.3	1.3	29.0	0.7	9.4	9.2	9.3	NW,NE	1.3	1.4	0.4	☼ ⁰ 15 ^h 15-16 ^h 5,18 ^h -18 ^h 30	
29	47.0	7.8	11.8	5.9	5.9	6.9	83.5	—	26.0	2.0	8.9	8.8	9.3	W	1.3	12.7	0.5	☼ ⁰ 2 ^h 10-4 ^h 5,4 ^h 50-8 ^h 25☼ ⁰ 14 ^h 8 ^h 5-	
30	56.1	8.0	12.8	4.0	8.8	4.8	65.9	3.0	35.6	3.0	8.9	8.7	8.7	NW,ENE	1.7	—	0.9	— [19 ^h 30	
31	63.2	6.9	11.2	4.1	7.1	5.3	74.1	3.5	24.9	2.8	8.7	8.8	6.3	WSW	2.0	0.7	0.6	☼ ⁰ 9 ^h -9 ^h 45	
M.	50.6	7.1	13.0	2.8	10.2	5.6	74.3	14.6	23.5	0.6	6.9	6.3	6.1	WSW	1.9	48.1	27.2		

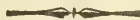
Luna Martie 1914 a avut în general la București un timp mai cald ca de obicei și cu precipitațiuni atmosferice în cantitate foarte apropiată de aceea ce cade în general. Temperatura lunară, 701, este cu aproape trei grade mai ridicată decât valoarea normală dedusă dintr-o perioadă de 40 de ani de observațiuni termometrice, 1871-1910; în acest interval numai în 5 ani luna Martie a întrecut în temperatură pe cea de acum, excepțional de caldă fiind cea din 1882 a cărei temperatură lunară a fost egală cu 688. Dacă examinăm mersul zilnic al temperaturii din luna Martie de care ne ocupăm vedem că, afară de primele 4 și ultimele 3 zile cari au fost ceva mai reci ca de obicei, toate celelalte au fost mai mult sau mai puțin calde; cu deosebire calde au fost cele de la 6 la 12 și de la 16 la 26 ale căror temperaturi au fost cu 20 la 120 mai ridicate decât norm. lele corespunzătoare. Ziua cea mai caldă a fost cea de la 11 când termometrul a atins temperatura maximă absolută, 2103, iar cea mai rece la 4, când s'a înregistrat temperatura minimă absolută -207. Aceste temperaturi extreme sunt cuprinse în limite normale căci, de la 1877 încoace, termometrul a oscilat în Martie între 2708 în 1882 și -1900 în anul următor (1883). Au fost în total 8 zile cu îngheț; și nici una de iarnă; de obicei sunt 16 zile din prima categorie și 2 din cea de a doua. Cantitatea totală a precipitațiunilor atmosferice 48 mm., diferă numai cu 7 mm în plus de aceea ce se adună de obicei în luna Martie. Am avut 12 zile cu cantități apreciabile de apă; în 2 zile de la începutul lunii apa a provenit din câte puțină ninsoare. În total au căzut 7 cm de zăpadă care a acoperit pământul în primele 3 zile ale lunii cu o pătură mijlocie de zăpadă de 2 cm. Presiunea atmosferică lunară, 751 mm., este cu 4 mm mai coborâtă decât valoarea normală. Cota noastră barometrică a avut o variațiune de 47 mm. între 767 mm în ziua de 14 și 730 mm la 27; această din urmă valoare nu a fost atinsă în luna Martie la București, de la 1881 încoace de când se fac asemenea observațiuni. Vântul dominant a fost Atratul (wsW) care a suflat în proporțiune de peste 40% din numărul total de observațiuni. În 5 zile a suflat vânt tare, cea mai mare iuteală atinsă la un moment dat fiind 13 metri pe secundă în ziua de 22. Umezeala aerului a fost numai cu 30% mai mică, iar cerul obișnuit de înmormat. Zilele senine au fost 6, noroase 13 și acoperite 12; în mod normal zunt în această lună respectiv 8, 10 și 13 de asemenea zile. Soarele s'a arătat în 23 de zile ca și de obicei pe o durată totală de 141 de ore, adică numai cu 4 ore mai mult decât se arată în general. În 2 zile s'a notat rouă, în 5 brumă și într-una ceață. Influențată de timpul relativ cald din cursul acestei luni vegetațiunea a început a se mișca; la unele specii de arbori și arbuști mugurii s'au dezvoltat foarte mult și au început a se desface; iarba pe câmpuri a înverzit.

PREȘEDINTE DE ONOARE

M. S. REGELE CAROL I.

MEMBRII DE ONOARE

- ANDRUSSOW NICOLAE, Dr.** Professeur à l'Université, Kiev. (Élu le 8 Mars 1910).
- BERTRARD GARRIEL,** Professeur à la Sorbonne, Rue de Sévres 102 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
- BAEYER, Dr. A. von,** Geheim-Rath, Professeur à l'Université, Arcis-Strasse 1, München. (Élu le 15 Mars 1891).
- BLANCHARD, Dr. R.** Professeur à la Faculté de Médecine. Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- CROOKES, W. O. M. 7,** Kensington Park Gardens, Londres W. (Élu le 5 Avril 1897).
- DEBOVE, Dr.** Professeur, Membre de l'Acad. de Med., Rue la Boétie 53 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
- DUPARC LOUIS,** Professeur à l'Université, École de Chimie, Genève (Élu le 8 Mars 1910).
- ENGLER, Dr. C.** Professeur à l'Université de Karlsruhe. (Élu le 17 Novembre 1909).
- FISCHER, Dr. EMIL,** Geheim-Rath. Professeur à l'Université de Berlin. (Élu le 17 Novembre 1908).
- GLEY EUGENIU, Dr.** Professeur au Collège de France ; Rue Monsieur le Prince 14 Paris ; (Élu le 8 Mars 1910).
- GUYE PHILIP, Dr.** Professeur à l'Université, Ecole de Chimie, Genève. (Élu le 8 Mars 1910).
- HAECKEL, Dr. E.** Professeur à l'Université, Iena. (Élu le 5 Avril 1900).
- HALLER A.** Professeur de chimie organique à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- HÉNEQUI FELIX,** Professeur au Collège de France, Rue Thénard 9 Paris. (Élu le 8 Mars 1910).
- HAUG EMILE,** Professeur de Géologie à la Sorbonne Rue de Condé 14 Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
- LE CHATELIER HENRI,** Professeur à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- LIPPMANN, G.** Professeur à la Sorbonne, Membre de l'Institut, Paris. (Élu le 5 Avril 1900).
- LOSANITSCH, SIMA M.** Professeur à l'École royale supérieure, Belgrade. (Élu le 5 Avril 1899).
- PATERNÒ, Dr. E.** Professeur à l'Institut chimique de l'Université, Rome. (Élu le 15 Mars 1891).
- PETROVICI, Dr. M.** Mathématicien, Belgrade. (Élu le 30 Juin 1908).
- PICARD, EMILE,** Professeur, Membre de l'Institut, Rue Joseph Bara 2. Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
- RAMSAY, Dr. W.,** Professeur à University-College, Gower-Street, London. (Élu le 5 Avril 1899).
- SUESS, Dr. ED.** Professeur à l'Université, Président de l'Académie des Sciences, Afrikanergasse. Vienne. (Élu le 5 Avril 1900).
- SCHIFF, Dr. Ugo,** Professore di Chimica Generale nel R^o. Istituto di Studi superiori in Firenze. (Eletto il 4 febbraio 1904).
- TSCHERMAK, Dr. Geh.-Hofrath,** Professeur à l'Université de Vienne. Grün-Anastasius-Gasse 60. (Élu le 15 Juillet 1901).
- TECLU N, Dr.** Professeur, Wiener Handels Academie, Wien. (Élu le 27 Sept. 1909).
- WEINSCHENK Dr. ERNEST,** Professeur à la faculté des Sciences, München. (Élu le 29 Avril 1913).



MEMBRII DE ONOARE AI SOCIETĂȚII DECEDAȚI

MEMBRES D'HONNEUR DÉFUNTS DE LA SOCIÉTÉ

BÈCHAMP, A. Professeur émérite, Docteur en médecine et ès-sciences physiques. Paris. (Élu le 5 Avril 1894).

BERTHELOT, M. Sénateur, Professeur au Collège de France, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

CANNIZZARO, S. Senatore del Regno, Professore, Direttore del Instituto Chimico della R. Università. Roma. (Élu le 15 Mars 1891).

FRIEDEL, CH. Professeur à la Faculté des Sciences, Membre de l'Institut. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

GRIFFITHS, Dr. A. B. Professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brixton-London. (Élu le 5 Avril 1899).

HENRY, Dr. L. Professeur à l'Université, 2 Rue du Manège, Louvain. (Élu le 5 Avril 1899).

HOFMANN, Aug. Wilh. von. Professor. Berlin. (Élu 15 Mars 1891).

KEKULE, A. F. Geh.-Reg.-Rath und Professor. Bonn. (Élu le 25 Nov. 1891).

MENDELEJEFF, Dr. D. Professeur à l'Université de Pétersbourg. (Élu le 5 Avril 1899).

MUNIER-CHALMAS. Professeur à la Sorbonne. Paris. (Élu le 5 Avril 1900).

MASCART, (E). Directeur du Bureau Central Météorologique de France, Professeur au Collège de France. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

UHLIG VICTOR, Dr. Professeur à l'Université, Wien. (Élu le 8 Mars 1910).

BULETINUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE BUCUREȘTI

ANUL XXIII-lea.

MAIU—AUGUST 1914

No. 3 și 4.

ACȚIUNEA VAPORILOR NITROȘI ASUPRA METIL-DIOXI-TRIAZINEI

DE

VASILE V. CRASU

LICENȚIAT ÎN ȘTIINȚELE FIZICO-CHIMICE

INTRODUCERE

DESPRE REACȚIUNILE ACIDULUI AZOTOS ȘI A DERIVAȚILOR SĂI ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Se știe că acidul azotos, din cauza proprietății ce are de a reacționa cu mare ușurință, este foarte întrebuințat în chimia organică, fie ca reactiv de analiză, pentru caracterizarea unor anume grupe funcționale, cât și pentru sinteze.

Cele mai principale reacțiuni ale sale sunt următoarele ¹⁾:

I. Reacțiuni cu grupul azotat a substanțelor puse în prezență

Aminele primare aciclice dau de regulă cu acidul azotos alcoolul corespunzător ²⁾, după reacția :



Din amine primare (cu amidogenul legat de carboni primari) se produc adesea și alcooli secundari ³⁾ sau terciari ⁴⁾ în mică sau chiar în mare cantitate. De asemenea și din amine primare cu NH₂ legat de carboni secundari se pot naște și alcooli terciari. În același

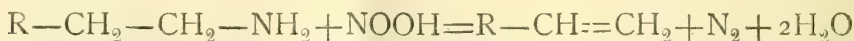
¹⁾ Vezi HANS MEYER, Analyse und Constitutionsermittlung organischer Verbindungen — Richter, Organische Chemie — Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie.

²⁾ A. W. HOFMANN An. 75, 362 (1850). LINNEMANN An. 144, 129 (1867).

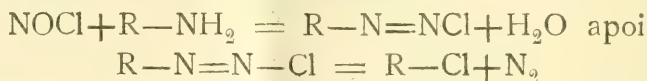
³⁾ V. MEYER și FORSTER, B. 9, 535 (1876). V. MEYER, BARBIERI și FORSTER B. 10, 132 (1877).

⁴⁾ FREUND și LENZE B. 27, 2150 (1891). — FREUND și SCHÖNFELD B. 27, 3350 (1891).

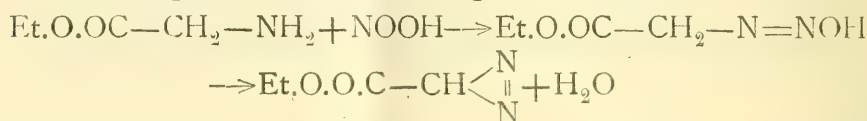
timp se produc și hidrocarbure nesaturate tot ca produși secundari, prin eliminare de apă după reacțiunea



Cu clorura sau bromura de nitrozil ¹⁾ aminele primare dau clorura sau bromura alkilică corespunzătoare după reacțiunile :

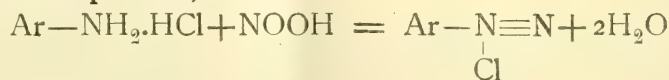


Aminoesterii α , aciclici dau cu acidul azotos derivați diazoici interni ²⁾, corespunzători esterului, după reacțiunile :

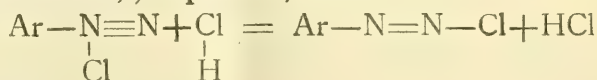


Ceilalți amino-acizi nu dau această reacțiune, ci trec cantitativ în oxiacizii corespunzători ³⁾

Aminele primare arilice ⁴⁾ formează cu acidul azotos săruri de diazonium după reacțiunea :

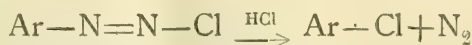


Aceste săruri de diazoniu se transformă și ele în anume condițiuni în diazoderivați, după reacțiunea :



Diazoderivații arilici sunt stabili numai la rece, altfel se descompun dând naștere la diferite alte substanțe ⁵⁾ după condițiile în cari sunt puși. Așa, grupul diazoic se poate înlocui cu halogeni, cu oxidrili, cu hidrogen, cu grupul nitric, sulfenic, cianogen, etc.

De exemplu :



Aminopiridinele α și γ ⁶⁾ și chinolinele nu se pot diazota în

1) Ж 30, 431 (1898).

2) CURTIUS B. 17, 959 (1884).

3) CURTIUS și MÜLLER B. 37, 1261 (1904).

4) GRIESS A. 137, 39.—KEKULÉ Z. f. ch. N. F. (1866) 2, 308; chemie der Benzol-derivate 1, 223.—BLUMSTRAND B. 29 R. 93, 783.

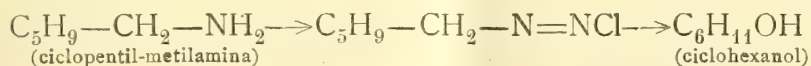
5) SANDMEYER B. 17, 1633 (1884); 23, 1880 (1890)—GATTERMANN B. 23, 1218 (1890); 25, 1091 (1892), Ann. 271 (1892).

6) MARCKWALD B. 27, 1317 (1894).—WENZEL, M. 15, 458 (1894).—CLAUS și HOWITZ, J. pr. (2) 50. 238 (1894).—MOHR, B. 32, 2495 (1898).

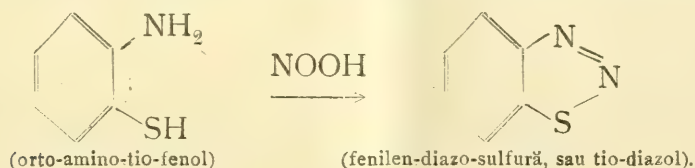
soluție de acizi diluați, ci numai în acid sulfuric concentrat și chiar atunci nu se pot izola diazoderivații respectivi, ci numai compuși de descompunere ai acestora, cum am arătat mai sus. Aminopiridinele β și diamino-piridinele ¹⁾, din contră, se pot diazota și în prezență de acizi diluați.

Amino-acizii seriei piridinice se comportă la diazotare după poziția amidogenului. Ex.: Acidul α amino-nicotinic ²⁾ se diazotează ușor în soluție de acid sulfuric diluat, de asemenea și acidul β amino-picolinic ³⁾ și β amino-izo-nicotinic ⁴⁾. Din contră, acidul α' aminonicotinic ⁵⁾ nu se diazotează decât în acidul sulfuric conc. Tot așa și acidul α' -amino- β' -nitro-nicotinic ⁶⁾ și alții, se diazotează greu chiar în acid sulfuric conc.

În timpul descompunerii unor diazo-derivați se pot obține chiar mărimi de cicluri ⁷⁾ ca în cazul ciclo-pentil-metil-aminei, hexahidrobenzil-aminei și altele :

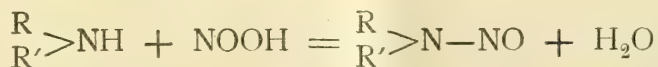


Când în vecinătatea grupului amidogen se află legat de ciclu și un sulfhidril, diazo-derivatul născut prin acțiunea acidului azotos, poate pierde o moleculă de apă formând un ciclu sulfo-azotat ⁸⁾.



Amidogenii legați de atomi de azot heterociclici, sub influența acidului azotos se desfac ca oxid de azot și se înlocuesc cu hidrogen ⁹⁾.

Aminele secundare reacționează cu acidul azotos dând nitrozamine ¹⁰⁾ :



¹⁾ MOHR, B. 33, 1120 (1900).

²⁾ PHILIPS Ann. 288, 254 (1895).

³⁾ KIRPAL, M. 29, 230 (1908).

⁴⁾ „ M. 23, 929 (1902).

⁵⁾ MARKWALD B. 27, 1333 (1894).

⁶⁾ „ B. 27, 1335 (1894).

⁷⁾ DEMJANOW, C. 1903 I. 828; 1904 I. 1214. — WALLACH Ann. 353, 318 (1907). — NACHR. K. WISS., GÖTTING. 1907, S. 65. — DEMJANOW B. 40, 4393 (1907).

⁸⁾ JACOBSON, Ann. 277, 209.

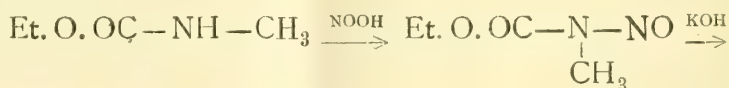
⁹⁾ BÜLOW și KLEMMANN B. 40, 4750 (1907).

¹⁰⁾ HOFMANN, Ann. 75, 362 (1850). — GENTHER, Ann. 128, 151 (1863). — HEINTZ, Ann. 138, 319 (1866). — E. FISCHER, B. 9, 114 (1876).

Clorura de nitrozil ¹⁾ cu aminele secundare dă tot nitrozamine și clorhidrații aminelor :



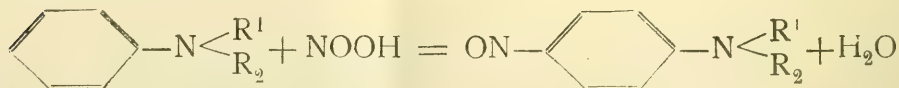
Imidogenul uretanilor alchilați ²⁾ reacționează cu acidul azotos dând nitrozoderivatul corespunzător, care însă cu alcalii se transformă în diazoderivatul intern, trecând mai întâiu prin forma diazoică obișnuită :



Aminele terțiare aciclice, sau nu reacționează de loc cu acidul azotos, sau sunt descompuse, dând în acest caz nitrozamina secundară, una din grupele alchilice fiind scoasă ca aldehydă ³⁾.

Se pot, prin urmare, separa aminele secundare de cele terțiare cu ajutorul acidului azotos ⁴⁾.

Aminele terțiare aromatice reacționează cu acidul azotos, dând naștere unui nitrozoderivat la ciclu ⁵⁾ pe lângă care se fac, ca produși secundari, și nitronitrozoderivați, nitro- sau chiar dinitroderrivați ⁶⁾. Reacția este următoarea :



Grupul nitroso intră în poziția para. La produșii secundari grupul nitroil intră în poziția para dacă această poziție nu e ocupată, sau în poziția orto, mai rar în meta.

Poliaminele aciclice se comportă față de acidul azotos în mod normal, adică reacționează fiecare grup amidogen în parte, după cum s'a descris mai sus.

¹⁾ SOLONINA, Russ 30, 449 (1898).

²⁾ PECHMAN, B. 35, 897. — B. 31, 2643.

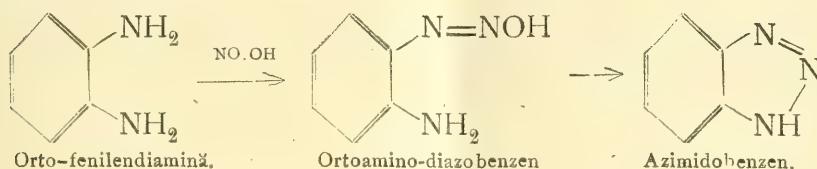
³⁾ BANNOW, M. u. J. 1, 345.

⁴⁾ HEINTZ, Ann. 138, 319 (1866).

⁵⁾ BAEYER și CARO, B. 7, 963 (1874).

⁶⁾ STÖRMER, B. 31, 2523 (1898). — HAENSSERMANN și BAUER, B. 31, 2987 (1898). — 32, 1912 (1899).

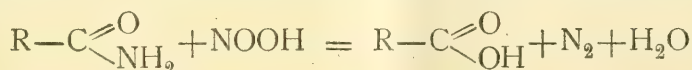
La poliaminele ciclice numai paradiaminele ¹⁾ dau produși normali de diazotare. Ortodiaminele ¹⁾ ²⁾ se condensează dând azimide, după reacția :



Metadiaminele ³⁾ pot da bisdiazoderivați când se întrebuintează un foarte mare exces de acid azotos față de amină și în prezență de mult acid clorhidric ⁴⁾. În condițiile obișnuite de diazotare se capătă materii colorante (amino-azo-derivați) prin conlucrarea mai multor molecule de amină. Această reacțiune nu are loc la metadiaminele substituie în para și deaceia ele se diazotează ușor ⁵⁾. Orto-amino-benzamida prin reacțiune cu acidul azotos dă naștere unui ciclu triazinic ⁶⁾ :



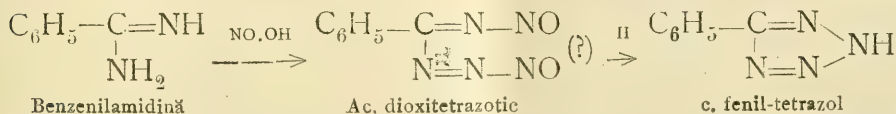
Amidele dau cu acidul azotos acidul organic respectiv ⁷⁾ :



Iminele și imidele, precum și ciclaminele secundare reacționează cu acidul azotos întocmai ca aminele secundare dând nitrozoderivați.



Amidinele arilice dau cu acidul azotos așa numiții acizi dioxitetrazotici, cari prin reducere dau naștere la aril-tetrazoli ⁸⁾. Ex. :



¹⁾ NIETZKI, B. 12, 2238 (1879); 17, 1350 (1884). — GRIESS, B. 17, 607 (1884); 19, 319 (1886).

²⁾ LADENBURG, B. 9, 219 (1876); 17, 147 (1884).

³⁾ TAUBER și WALDER B. 33, 2116 (1900).

⁴⁾ CARO, GRIESS, B. 19, 317 (1886). — LEES și THORPE, Soc. 91, 1288 (1907).

⁵⁾ WITT, B. 21, 2420 (1888). — HELIER, DISS. MARBURG 1904, S. 25, 58. — REISSERT și HELLER B. 37, 4367 (1904).

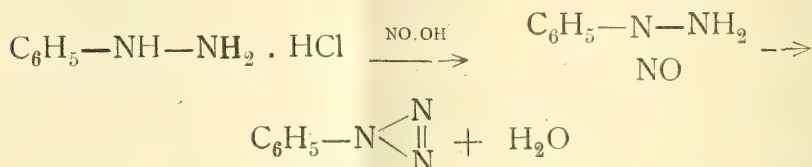
⁶⁾ J. pr. (2) 35, 262; 37, 431.

⁷⁾ BOUVEAULT, BULL. (3) 9, 370 (1893). — TAFEL și THOMPSON, B. 40, 4493 (1907).

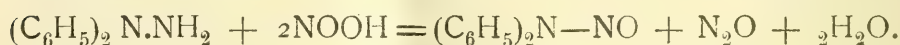
⁸⁾ PINNER B. 27, 994; LOSSEN An. 263, 101; 298, 90.

Hidrazinele substituie cu radicali aciclici reacționează cu acidul azotos în mod foarte complicat, grupul hidrazinic fiind complet distrus, desvoltându-se azot liber.

Hidrazinele substituie cu radicali ciclici, din contră, reacționează net ¹⁾, dând nitrozoderivați labili, cari prin încălzire cu alcalii trec în diazo-imide ²⁾. Ex. :



Hidrazinele secundare asimetrice dau cu acidul azotos nitrozamine, desvoltându-se și protoxid de azot, după reacțiunea :

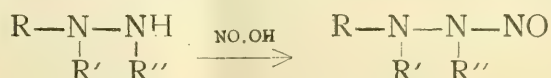


Dialchilhidrazinele simetrice dau cu acidul azotos aproape net alchilnitritul corespunzător.

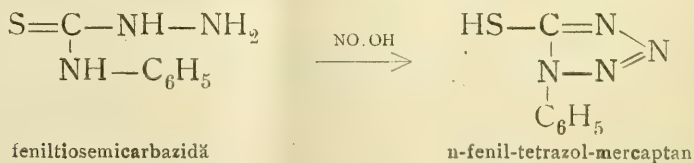
Aril-alchil-hidrazinele simetrice ³⁾ și diarilhidrazinele ⁴⁾ simetrice (hidrazo-derivații), reacționează cu acidul azotos, oxidându-se și dând azoderivații corespunzători, după reacțiunea :



Hidrazinele terțiare dau cu acidul azotos nitrozoderivați :



Când de acelaș carbon e legat un grup hidrazinic și un amidogen, se obțin cu acidul azotos cicluri azotate. Ex. ⁵⁾ :



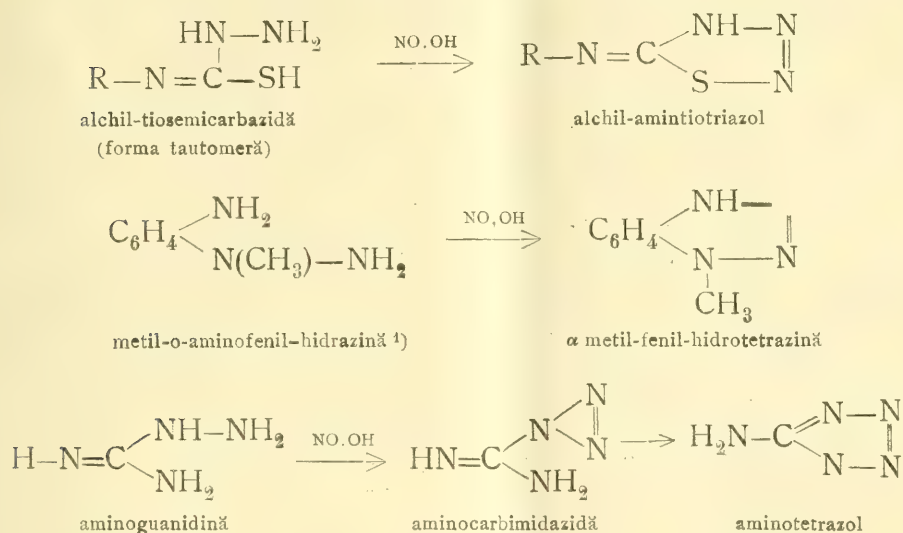
¹⁾ E. FISCHER, An. 190, 89, 93, 158, 181 (1878).

²⁾ DIMROTH B. 35, 1032.

³⁾ β -Benzil-fenil-hidrazina nu dă prin oxidare un azoderivat, ci benzaldehid-fenil-hidrazonă.

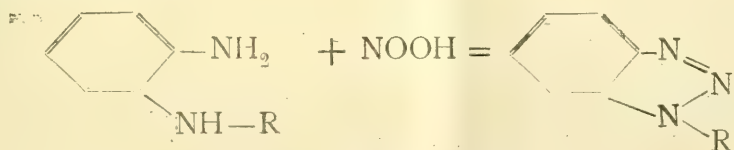
⁴⁾ BAEYER, B. 2, 683 (1869).—E. FISCHER, Ann. 190, 181 (1878).

⁵⁾ FREUND și HEMPEL, B. 28, 74.

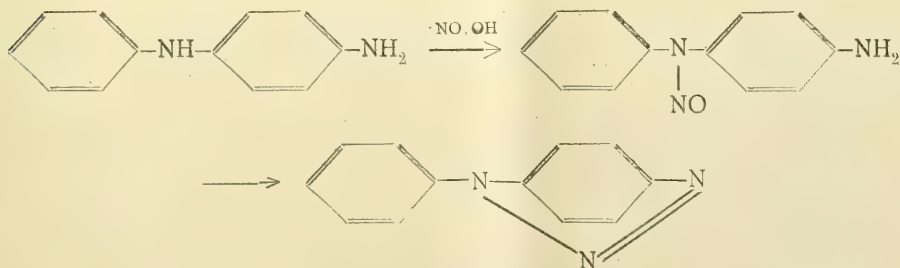


Prođușii de transpoziție intramoleculară semidinică a hidrazo-derivaților arilici reacționează cu acidul azotos, astfel :

Ortosemidinele dau cu nitrit de amil sau de sodiu și acid acetic cicluri azimidice²⁾ :



Parasemidinele³⁾ dau cu acidul azotos compuși diazoici interni, de forma următoare :

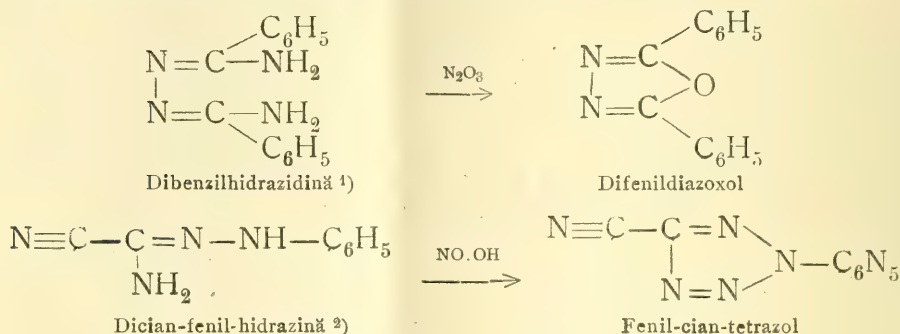


¹⁾ J. pr. (2) 41, 161.

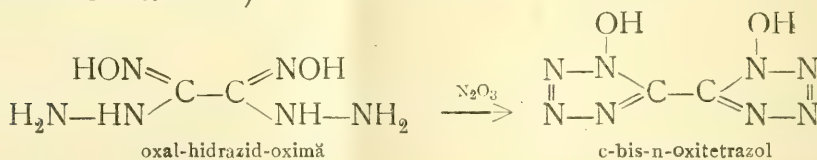
²⁾ WITT și SCHMIDT, B. 25, 1017 (1892).

³⁾ IKUTA, Ann. 243, 281 (1888).—B. 27, 2707 (1894).

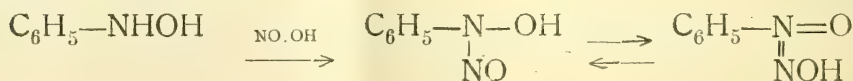
Hidrazidinele dau cu acidul azotos iarăș heterocicluri Ex. :



Hidrazid-oximele reacționează cu acidul azotos dând naștere la cicluri azotate. Ex : ³⁾



Hidroxilaminele arilice dau cu acidul azotos, la rece, nitrozohidroxilamine arilice. Ex :



Oximele dau cu acidul azotos, în unele cazuri, produși de oxidație ⁴⁾, dinitro-derivați ⁵⁾, nitramine sau nitrimine ⁶⁾, etc.

II. Reacțiuni între acidul azotos și grupări hidrocarbonate din moleculele substanțelor puse în prezență

1) În unele cazuri acidul azotos lucrează ca oxidant ⁷⁾, fie producând ruperi de catene ⁸⁾ sau introduceri de oxidrili ⁹⁾, deshidrogenări, etc.

2) La o dublă legătură între 2 atomi de carbon se poate alipi acidul azotos în modul următor :

¹⁾ PINNER, Ann. 297, 264.

²⁾ BLADIN B. 19, 2598 și B. 18, 1544, 2907 (1885).

³⁾ B. 42, 4201.

⁴⁾ Beckmann, Scholl, B. 23, 3496 (1890).

⁵⁾ Ponzio Gaz. Ch. It. 36 II 287.

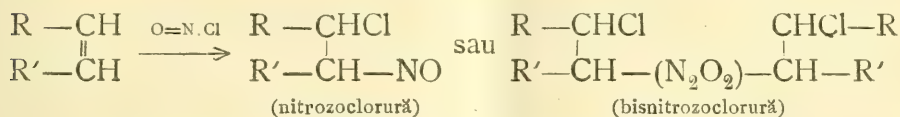
⁶⁾ Angeli și Rimini, Mahla și Tiemann, Angeluci, Gaz. Ch. It. 36 I. 627.

⁷⁾ Prinz, J. pr. (2) 24, 355 (1881).

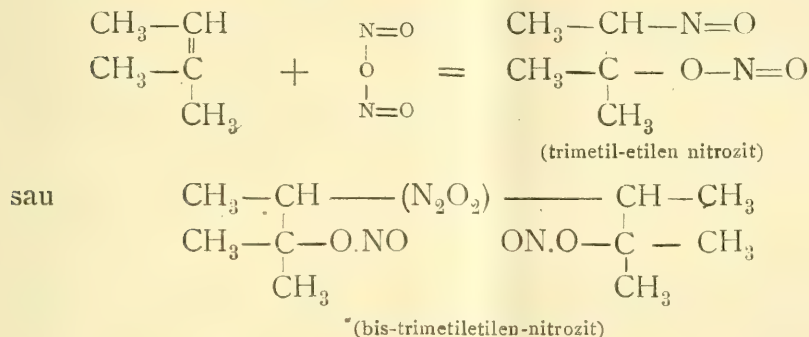
⁸⁾ B. 30, 449 (1897), 31, 942 (Wedekind).

⁹⁾ Pechmann și Runge B. 27, 323, 2920 ; Pechmann și Wedekind B. 28, 1693.

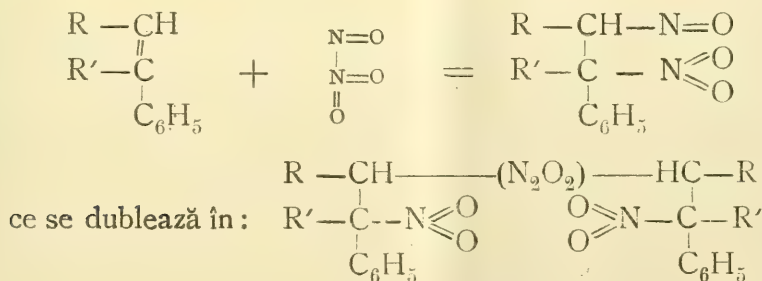
a) Sub formă de clorură sau bromură de nitrozil, dând nitrozoclorure sau nitrozobromure ¹⁾ după reacția :



b) Sub formă de anhidridă azotoasă ²⁾, după reacția :



c) Când unul din radicalii legați de etilen este arilic, anhidrida azotoasă se adăunează sub forma următoare, dând naștere la pseudonitroziți ³⁾ Ex :



Ca excepții avem și pseudonitroziți cu radicali numai alchilici : De ex. : pseudonitroziți dela : etilen, propilen, butilen ⁴⁾, izobutilen ⁵⁾.

3) Metilii și metilenii apropiați de grupul carbonil sau cian dau

¹⁾ B. 12, 169 ; 27, 455, R 467 ; C. 1901, II, 1201.—A. Rub. Dissertation Iena 1904.

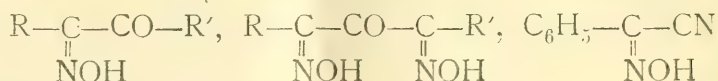
²⁾ Guthrie A. 116, 248 (1860) ; 119, 83 (1861) ; 121, 116 (1862)—O. Wallach A. 241, 288 (1887) ; 248, 161 (1888) ; 332, 305 (1904) — Ipatiew C. Bl. 1899, II, 178 — J. Schmidt B. 35, 2323, 2336, 3737, (1902) ; 36, 1765, 1775 (1903) — Hantzsch B. 35, 2978, 4120 (1902) — Tilden și Sudborough, Soc. 63, 479 (1893)—O. Wallach B. 20, R. 638.

³⁾ TÖNNIES B. 12, 169 (1879).—A. ANGELI GAZZ. ch. it. — WIELAND A. 328, 154 (1903) și 329, 225 (1903) și 340.63 (1905).—WALLACH A. 332, 306 (1904). II. WIELAND și H. STENZL A 360, 299 (1908).

⁴⁾ DEMJANOW C. Bl. 1899, I, 1064 ; 1901, II, 333 ; B. 40, 245 (1907).

⁵⁾ SSIDORENKO, C. Bl. 1907, I, 399.

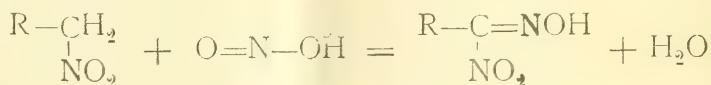
cu acidul azotos, în diferite condiții de experiență, izonitrozo sau diizonitrozoderivați ¹⁾, ca :



4) Metilenii apropiați de grupul carboxietil reacționează în acelaș mod. De ex. metilenii din esterii mono-alchil-acetil-acetici ²⁾.

5) Metilii legați de anumite cicluri azotate ³⁾ dau cu acidul azotos iarăși izonitrozoderivați.

6) Metilenii de cari sunt legate grupări nitroilice ⁴⁾ reacționează cu acidul azotos, dând acizi nitrolici după reacția :



7) Metinii, de cari sunt legate grupări nitroilice, dau cu acidul azotos nitrozoderivați adevărați, numiți pseudonitroli ⁵⁾, după reacția următoare :

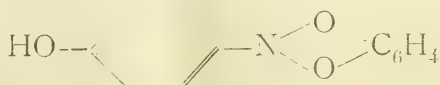


Acești pseudonitroli în stare topită sau dizolvați sunt albaștri ⁶⁾.

8) Metinii din poziția para a monofenolilor, reacționează cu acidul azotos în prezența unui deshidratant, dând para nitroso-fenoli, cari la rândul lor pot reacționa cu un exces de fenol, dând materiile colorante numite dicroine. Reacția este următoarea :



sau



¹⁾ CLAISEN B. 20, 656 (1887).—CLAISEN și MANASSE B. 20, 2194 (1887) și B. 22, 526 (1889); A. 274, 95 (1893).—FILETY și PONZIO J. pr. ch. (2) 50, 370 (1894); 51, 498 (1895); 55, 186 (1897); 58, 362 (1898); GAZ. ch. 27, I, 255 (1897) și 28, II, 262 (1898).—PONZIO GAZ. ch. 27, I, 271 (1897), și J. pr. ch. (2) 59, 493 (1899).—PONZIO și DE GASPARI J. pr. ch. (2) 58, 392 (1898), și GAZ. ch. 29, I, 471 (1899).—PONZIO GAZ. ch. 30, II 23 (1900), și 31, I, 401 (1901).—PONZIO și BORELLI GAZ. ch. 32, I, 419 (1902).

²⁾ V. MEYER și ZÜBLIN B. 11, 322 (1878).—V. MEYER și CERESOLE B. 15, 3067 (1882).—PONZIO și PRANDI J. pr. ch. (2) 58, 401 (1898).—BOUVEAULT și LOCQUIN Bl. (3) 31, p. 1159 (1904).—LOCQUIN Bl. (3) 31, 1173 (1904).

³⁾ PLANCHER GAZZ. ch. 28, II, 405 (1899).—BEHREND (amino-metil-uracilul) și — Lucrarea de față.

⁴⁾ V. MEYER și LOCHER B. 7, 1510 (1874); 9, 539 (1876).—Locher, Ann. 180, 139 (1875).—DEMJANOW B. 40, 4394 (1907).

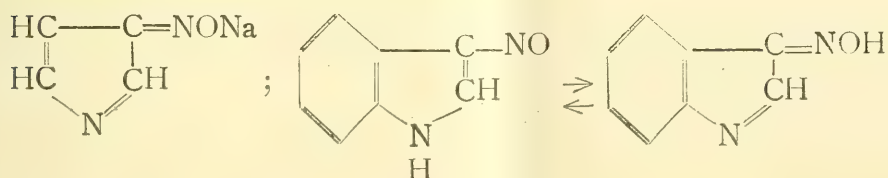
⁵⁾ VICTOR MEYER.

⁶⁾ PILOTY B. 31, 452 (1898).

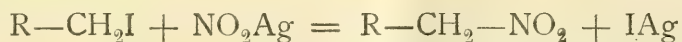
9) Metinii din metadifenoli reacționează și ei cu acidul azotos dând izonitrozoderivați. Dacă poziția para și poziția orto (dintre cei 2 oxidrili) sunt neocupate, se obține un diizonitrozoderivat; când însă aceste 2 pozițiuni sunt ocupate, atunci se obține numai un monozonitrozoderivat.

10) Metinii fenolilor seriei fluoroglucinice dau cu acidul azotos oxime ale orto și parachinonelor. Se pare chiar că se pot izola nitrozoderivați adevărați; în tot cazul unele dintre aceste oxime, de exemplu eterul dimetilic al nitrozometilfluoroglucinei, poate reacționa ca nitrozoderivat adevărat.

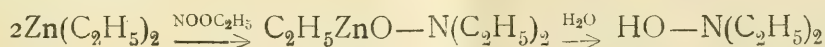
11) Metinul din poziția β a pirolului sau indolului și a homologilor lor, dă, cu nitrit de amidă și alcoolat de Na, sarea de sodiu a β -izonitrozoderivatului corespunzător.



12) Iodurile alchilice primare și secundare dau cu nitritul de argint nitroderivați primari sau secundari ¹⁾, în cantitate cu atât mai mare cu cât numărul atomilor de carbon ai alchilului e mai mic. Iodurile primare dau însă o cantitate de nitroderivat mai mare decât cele secundare cu același număr de atomi de carbon. În același timp se produce în totdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de ester nitros corespunzător.



13) Compușii zinc-alchilici sau halogenurile zinc-alchilice sau magnesium-alchilice cu nitritul de etil dau hidroxilamine dialchilate. Exemplu ²⁾:

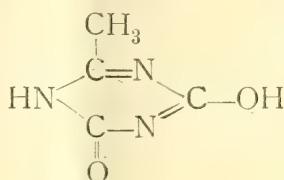


¹⁾ V. MEYER.

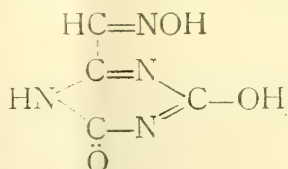
²⁾ J. pr. ch, (2) 63, 94, 193; J. BEWAD B., 40, 3065.

PARTEA TEORETICĂ

Din lucrarea de față rezultă că gruparea metilică a metil-dioxi-triazinei, a cărei formulă este aceasta :



reacționează cu acidul azotos, în condițiunile arătate la partea experimentală, dând naștere unei substanțe, care are constituția unui izonitrozo-derivat primar, cu formula



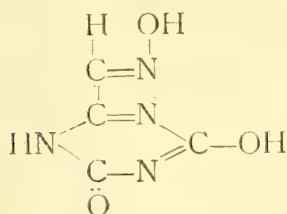
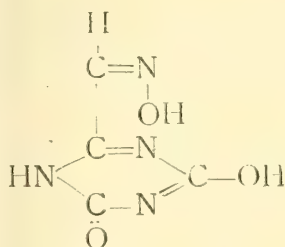
pe care o vom putea numi : *Izonitrozo-metil-dioxi-triazina simetrică* sau *Dioxi-triazil-metan-aldoxima*.

Ca produs secundar, pe lângă substanța de mai sus, se formează și acid cianuric, a cărui prezență, la început, n'am putut să o constatăm din cauză că unele proprietăți ale sale seamănă mult cu ale produsului principal. Cantitatea acestui produs secundar crește cu timpul cât durează acțiunea vaporilor roși, ceea ce ne îndreptățește a admite că acidul cianuric se formează prin oxidarea ulterioară a produsului principal, datorită excesului de vapori roși.

Datele analitice ale substanței considerate de noi ca izonitrozo-derivat, corespund, cum se va vede la partea experimentală, cu cifrele calculate pentru formula $\text{C}_4 \text{N}_4 \text{H}_4 \text{O}_3$ ce i-am atribuit.

Constituția arătată de formula dată mai sus explică bine reacțiunile pe cari le vom descrie în cele ce urmează.

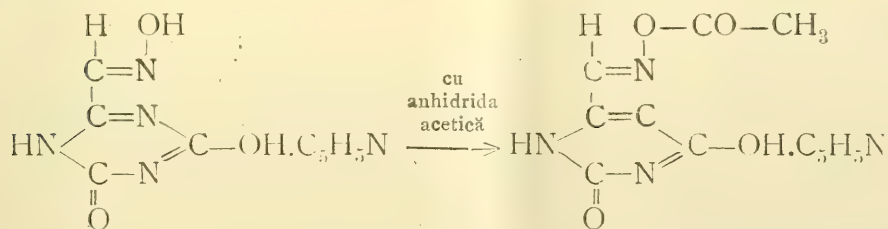
Ca orice oximă, substanța noastră trebuie să existe în cele două forme stereoizomere *sin* și *anti*:

(Forma *sin*)(Forma *anti*)

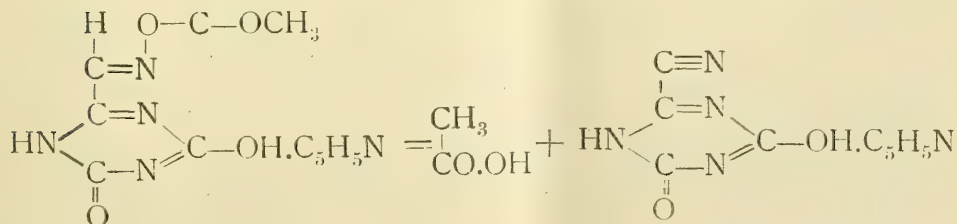
Din cele observate experimental suntem nevoiți a admite că această substanță ar avea forma *sin* când este salificată și, din contra, ar avea forma *anti* când este nesalificată.

În adevăr, din oxima salificată cu sodiu sau cu piridină, se trece cu mare ușurință la nitril prin încălzire cu anhidridă acetică. Lucrând la temperaturi mai joase, în prezență de piridină, am reușit chiar să izolăm produsul intermediar al acestei treceri, adică sarea de piridină a acetil-derivatului oximei în forma *sin*.

Vom putea deci să reprezentăm reacțiunea prin următoarea schemă:

(Sarea de piridine a *sin*-acetil-derivatului)

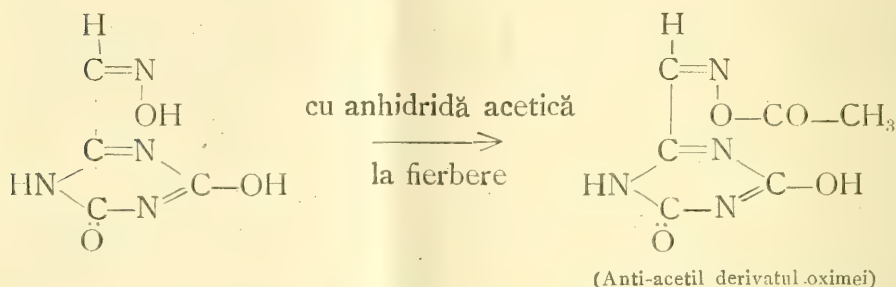
apoi, prin încălzire, căpătăm reacția următoare:



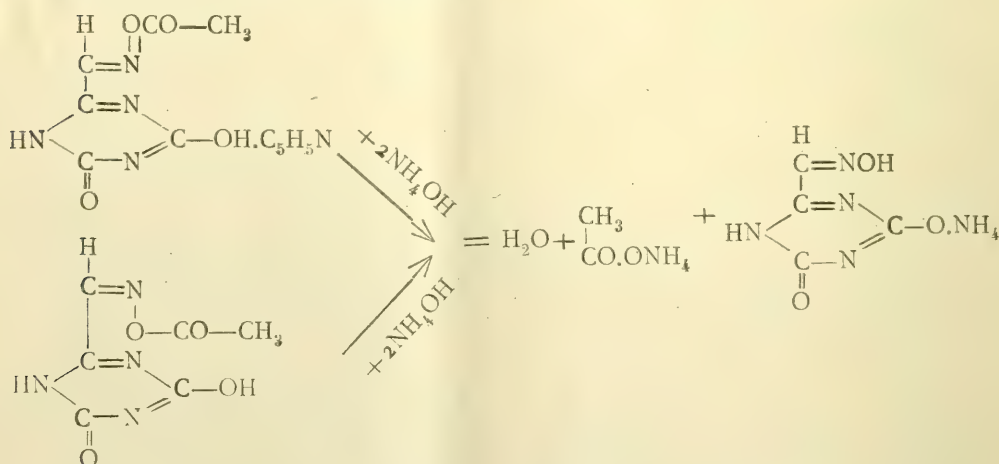
(Sarea de piridină a nitrilului)

Din oxima nesalificată, din contra, chiar prin fierbere îndelungată cu anhidridă acetică, nu se obține nitrilul, ci numai acetyl-derivatul oximei. Această reacțiune ne îndreptățește a atribui oximei nesalificate forma *anti*.

Vom reprezenta deci reacțiunea astfel :



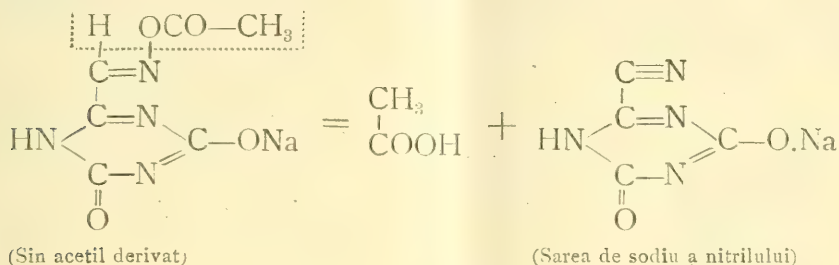
Din acești acetyl-derivați *sin* sau *anti* se poate ușor obține oxima primitivă prin hidroliză, tratându-i cu un hidrat alcalin, sau mai bine cu amoniac diluat la rece, sau la o slabă încălzire. Ecuația de transformare este următoarea :



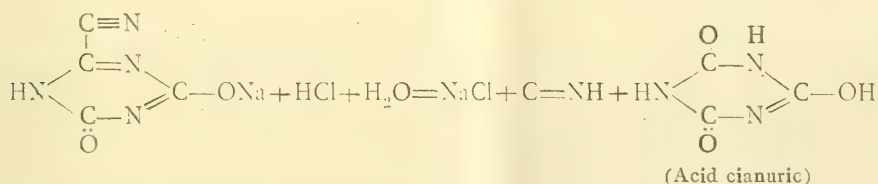
Formarea oximei primitive se constată adăugând sulfat sau acetat de cupru, după ce s'a evaporat mai întâi la o slabă încălzire excesul de amoniac. Se formează imediat sarea verde de cupru insolubilă, caracteristică pentru oximă.

Dacă în loc de hidrat alcalin diluat, se întrebuințează un carbonat alcalin în soluție concentrată, se observă o deosebire destul de mare între cei doi derivați acetilați, și anume :

Derivatul *sin* se desacetilează foarte puțin, prin hidroliză, după reacția de mai sus, cea mai mare parte însă pierde o moleculă întreagă de acid acetic, transformându-se în nitril, după reacțiunea următoare :



Prezența acestei din urmă substanțe se dovedește prin o proprietate foarte interesantă ce o are de a nu fi stabilă în soluțiuni acide. În adevăr, acidulând produsul reacțiunii de mai sus, se desvoltă în mod abundent acid cianhidric, produs prin următoarea hidroliză a nitrilului :

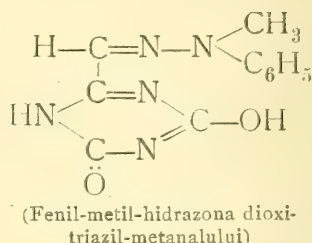
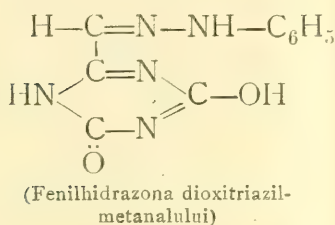


Acetil-derivatul *anti* (preparat din oxima nesalicată cu anhidridă acetică) tratat în aceleași condițiuni cu carbonat de Na sau de K concentrat, încălzit și apoi acidulat, desvoltă foarte puțin acid cianhidric; în schimb însă se desacetilează în cea mai mare parte, dând oximă liberă, ceea ce se dovedește iarăși prin sarea sa de cupru.

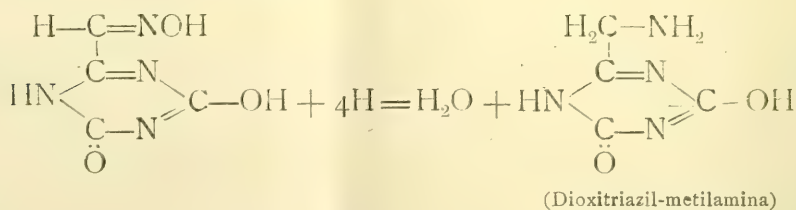
Acestea sunt dovezi sigure pentru demonstrarea constituției oximice a substanței și pentru dovedirea existenței celor 2 forme stereoizomere *sin* și *anti*.

Am obținut și un derivat benzoilat corespunzător formei *sin*, care trece cu mare ușurință în același nitril de mai sus, pierzând o moleculă de acid benzoic. Forma *anti* nu s'a obținut, de oarece nu am reușit a face benzoilarea în soluție neutră, ci numai în prezență de piridină.

O altă reacțiune caracteristică oximelor este formarea de fenilhidrazone. Substanța noastră dă cu ușurință, atât cu fenilhidrazina o fenilhidrazonă, cât și cu metilfenilhidrazina o metilfenilhidrazonă, eliminându-se hidroxilamină. Ambele produse, dau reacțiunea de colorație caracteristică pentru hidrazone a lui Bülow și se pot scrie astfel :



Urmând proprietățile generale ale oximelor, substanța primitivă se transformă prin reducere în amina corespunzătoare. Reducerea se face cantitativ, consumând 4 H pentru fiecare moleculă de oximă, conform ecuației următoare :



Dela această amină am obținut un clorostanat și un acetilderivat, însă nu am putut să obținem produsul de condensare cu aldehida benzoică, adică derivatul benzilidenic ; cel puțin în condițiile în cari am lucrat până acum.

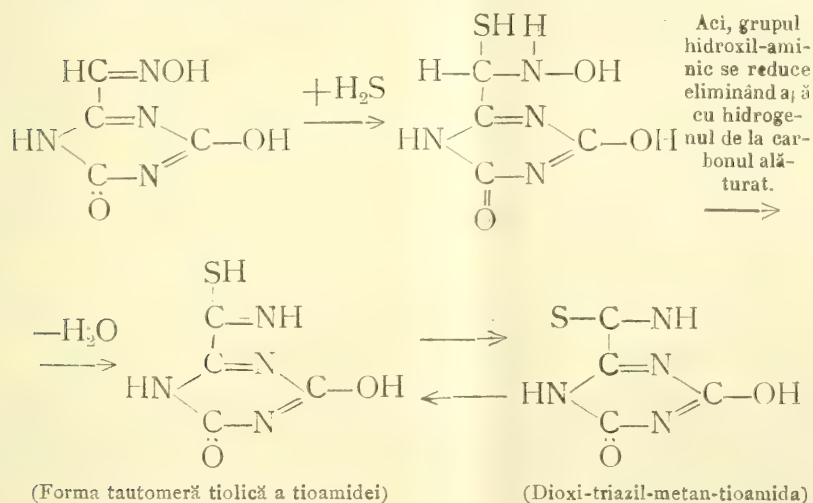
Un deosebit interes îl are modul de comportare al acestei amine față de acidul azotos în stare născândă. În adevăr, în loc de a se produce alcoolul primar corespunzător aminei se produce acid cianuric și se desvoltă azot. Chiar întrebuițându-se o soluție foarte diluată de azotit de sodiu față de o cantitate mare de amină, produsul reacțiunii este tot acid cianuric, restul aminei rămânând nealterat. Această reacțiune vom studia-o ulterior pentru a afla mecanismul transformării.

O proprietate nouă caracteristică acestei aldoxime este de a

reacționă cu hydrogenul sulfurat în prezență de acid clorhidric diluat, la temperatura ordinară. Se obține astfel o substanță colorată în roșu portocaliu, care după rezultatele analitice și după proprietățile sale nu poate fi decât o tioamidă.

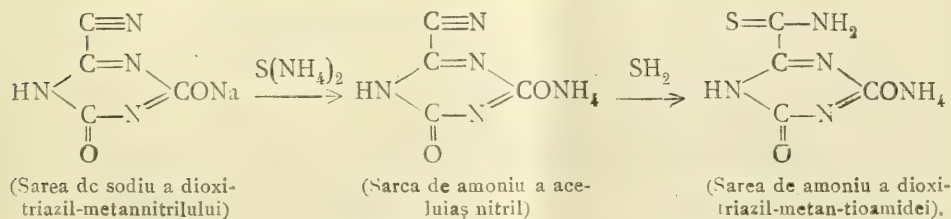
O reacțiune asemănătoare e cunoscută la aldehyde, cari dau cu H^2S tioaldehyde ușor polimerizabile în tritioaldehyde, dar nu a fost menționată până acum la vre-o oximă.

Formarea acestei tioamide se explică în modul următor :



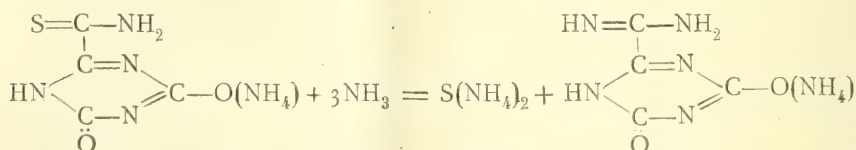
În același timp însă trebuie să se producă și o altă reacțiune secundară, de oarece se depune o cantitate destul de mare de sulf. Trebuie să fie vorba prin urmare de o reducere în care SH_2 ar ceda hydrogenul său, dar până acum n'am putut să deslușim natura acestui produs de reducere. Astfel se explică pentru ce tioamida se obține cu randement relativ mic (50%).

Această tioamidă se poate obține cu mare ușurință sub formă de sare de amoniu galbenă, tratând o soluție de sare de sodiu a nitrilului cu o soluție slab amoniacală de sulfură de amoniu. Ecuația după care se produce această reacțiune se poate scrie astfel :



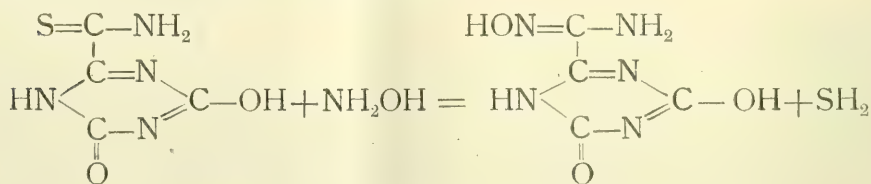
Ca dovadă că această substanță galbenă este sarea de amoniu a tioamidei, afară de rezultatele analitice, avem și faptul că ea se obține ușor din tioamida, preparată prin metoda descrisă mai sus, cu o soluție nu prea concentrată de amoniac și la rece. Pe de altă parte, tratând această sare de amoniu galbenă cu HCl dil. se obține tioamida primitivă de colorare roșie portocalie.

Dacă, din contră, tioamida sau sarea ei de amoniu se dizolvă în amoniac concentrat, după scurtă vreme, chiar la rece, lichidul se decolorează și cristalizează o altă substanță care, după prevederile teoretice, ar trebui să fie amidina corespunzătoare, formată după ecuația :

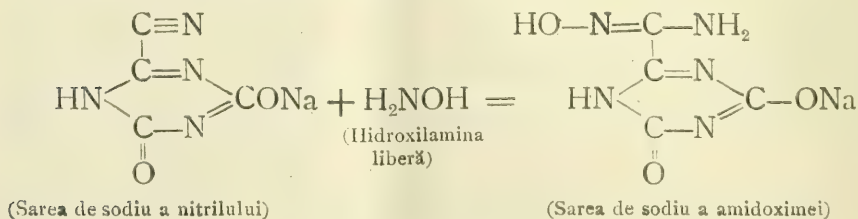


Însă, datele analitice și proprietățile acestei substanțe nu corespund în totul acestei constituțiuni. Studiul ei va fi continuat.

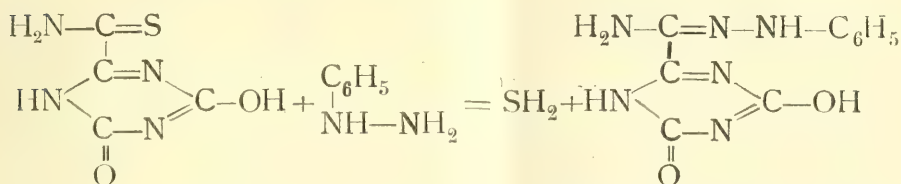
Din tioamida obținută ca mai sus, sau din sarea sa de amoniu, am putut obține o altă substanță, tratând-o cu hidroxilamină. Substanța obținută s'a dovedit a fi amidoximă (oxiamidină), formată după reacțiunea următoare :



Dovadă că substanța obținută în acest mod este o amidoximă este faptul că ea are aceleași proprietăți fizice și chimice ca amidoxima obținută pe altă cale, și anume din sarea de sodiu a nitrilului cu hidroxilamină liberă, în modul următor :

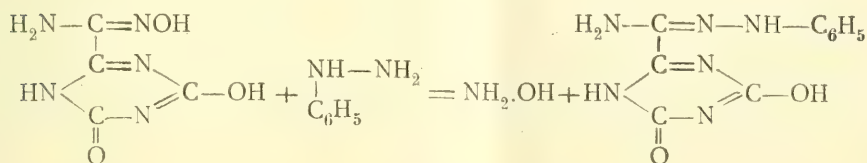


În acelaș mod, cum am obținut din tioamidă amidoxima, am reușit să obținem și fenilhidrazidina. Reacția ce se petrece, încălzind tioamida cu fenilhidrazină este următoarea :



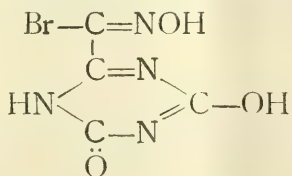
Dioxitriazil-metan-fenil-hidrazidina

Aceiaș fenilhidrazidină se poate obține și din amidoximă prin încălzire cu fenilhidrazină după reacțiunea următoare :

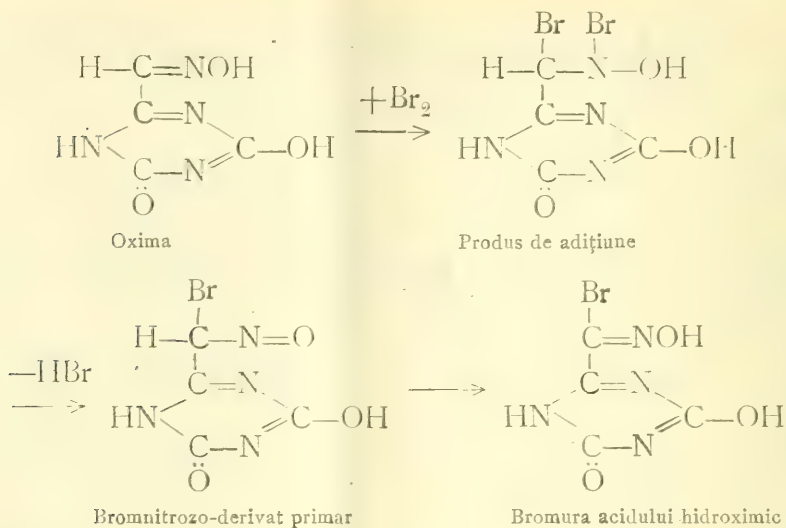


Este interesant că substanța incoloră care se obține din tioamidă cu NH_3 concentrat, cu toate că nu pare a avea constituția unei amidine (după cum am spus mai sus), totuși, fiind încălzită cu fenilhidrazină dă aceiaș fenil-hidrazidină care se obține direct din tioamidă, sau plecând de la amidoximă, ca mai sus.

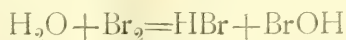
Dacă aldoxima primitivă în stare liberă sau sub formă de sare de sodiu se tratează cu brom, se obține un produs cristalizat ale cărui date analitice, deși nu coincid în mod perfect din cauză că nu se poate purifica, totuși corespund destul de bine cu datele ce se calculează pentru un bromderivat cu formula aceasta :



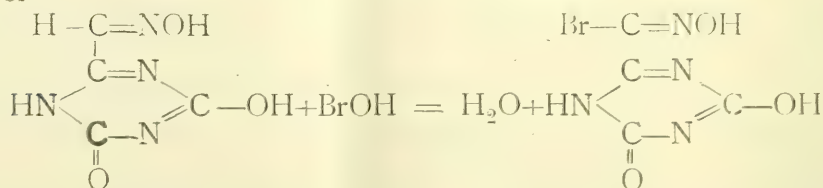
Mecanismul de formare al acestui bromderivat ar putea fi următorul :



De oarece, însă, este neapărată nevoie de apă ca reacțiunea de bromurare să se producă, trebuie să admitem că bromul lucrează sub formă de acid hipobromos în modul următor :

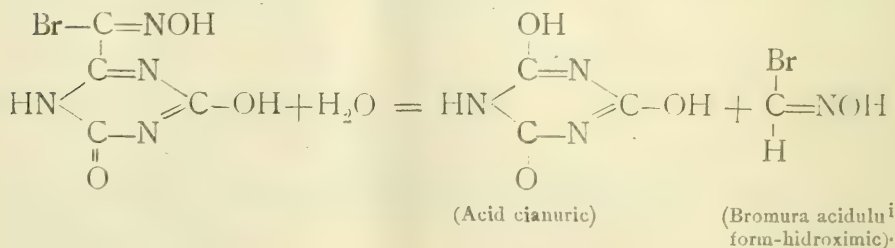


apoi

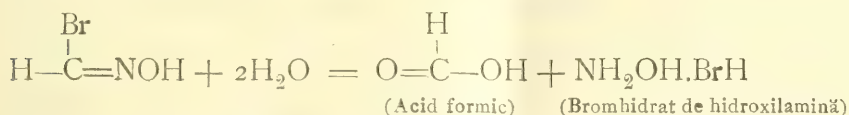


Constituția derivatului bromurat căpătat este demonstrată prin produsele de hidroliză cari se obțin încălzindu-l cu apă în tub închis la 100°, sau chiar numai lăsându-l la rece cu apă timp îndelungat. Aceste produse de hidroliză sunt : acid cianuric, acid formic și bromhidrat de hidroxilamină.

Această hidroliză se poate explica admițând următoarele 2 faze :

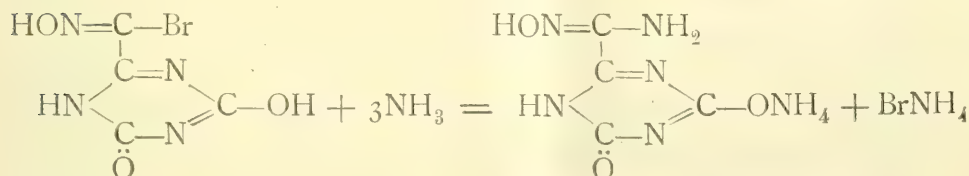


apoi în faza a doua :



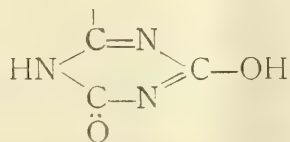
N'am reușit să caracterizăm în mod sigur bromura acidului formhidroximic, dar faptul că, prin fierberea cu apă a derivatului bromurat în vas deschis, se dezvoltă o substanță cu miros înțepător, ce irită mucoasa ochilor, ne-a făcut să bănuim că acest produs înțepător să fie bromura acidului formhidroximic, prin analogie cu clorura corespunzătoare, care este cunoscută și care are aceleași proprietăți fiziologice.

Tratând produsul bromurat de mai înainte cu amoniac se produce o reacție vehementă instantanee, obținându-se o substanță galbenă, care teoretic trebuie să conțină sarea de amoniu a amidoximei, formată după reacțiunea :



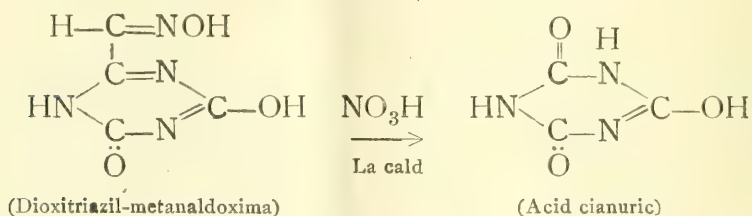
și în adevăr, acest produs dă reacția de colorație, cu clorură de fier, identică cu aceia dată de amidoxima obținută pe altă cale. Datele analitice nu concordă bine cu o astfel de constituție, din cauza produsilor secundari cu cari e impurificată. O vom studia ulterior pentru a demonstra cu siguranță acest lucru.

Din formulele scrise până acum se vede că substanța studiată de noi are și un nucleu triazinic, căruia i-am atribuit constituția aceasta :

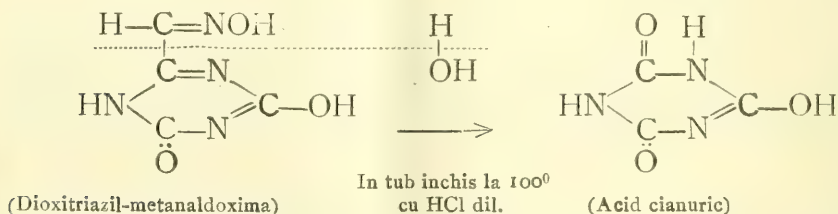


adică un ciclu numai cu 2 duble legături, iar de ciclu sunt legați doi oxigeni, unul oxidrilic și altul carbonilic.

Existența acestui nucleu triazinic e dovedită prin obținere de acid cianuric oxidând aldoxima cu acid azotic concentrat, sau fumans, după reacțiunea :



precum și prin următoarea reacție de hidroliză :



In acelaș timp se fac și alte reacțiuni secundare pe cari le vom descrie la partea experimentală.

Pentru a stabili numărul oxidrililor, am făcut reacțiunea după Hantzsch, adică cu amoniac în mediu perfect uscat (în aer uscat în loc de eter anhidru). S'a absorbit astfel numai o moleculă de amoniac pentru o moleculă de substanță, ceea ce probează că numai unul din oxigeni este enolizat, iar cellalt este sub formă carbonilică.

Acelaș lucru se demonstrează și prin faptul că sărurile obținute dela această substanță conțin iarăși numai câte un echivalent de metal.

Al doilea oxigen se poate și el enoliza în anumite condițiuni și atunci se obțin săruri cu doi echivalenți metalici, însă acele săruri sunt foarte puțin stabile, pierzând un echivalent de metal chiar sub influența lui CO_2 din aer.

Sărurile cu 2 echivalenți pot fi stabile în sărurile complexe. Ex. de cupru, de cupru-amoniu, etc.

Observațiuni asupra nitrilului obținut în această lucrare
(dioxi-triazil-metannitril)

După cum vom vedea în partea experimentală, acest nitril se comportă într'un mod cu totul particular.

Proprietățile sale fizice nu-i se pot cunoaște, nefiind stabil decât sub formă de săruri.

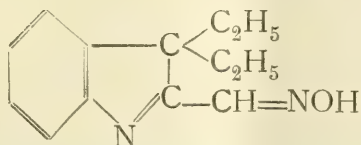
În privința reacțiilor chimice, nefiind stabil decât în soluțiuni neutre sau alcaline, nu am putut obține unele reacțiuni caracteristice nitrililor, cari se petrec în mediu acid.

Reacțiunile generale de adițiune cu hidroxilamină, cu hidrogen sulfurat, etc., după cum s'a văzut mai înainte, sunt comune și acestui nitril și ne-au permis a prepara substanțe importante ca : tioamida, amidoxima, fenilhidrazona, etc.

Neașteptat și interesant este însă modul de reacționare a acestui nitril cu clorhidrații hidroxilaminei, fenilhidrazinei, anilinei, etc. Se știe că aceste substanțe, după proprietățile generale ale nitrililor, se adionează fără a se elimina nimic. Ei bine, reacțiunea, aci, e cu totul alta, se desvoltă acid cianhidric, provenit din eliminarea grupului nitrilic, iar în locul său se substitue grupul —NH—R din substanța cu care a fost pus în contact. Se obțin astfel amelide substituïte cu diferiți radicali.

Importanța acestei reacțiuni este foarte mare, căci ne-a permis a prepara noi baze cianurice, cari, poate, ar fi foarte greu de obținut pe altă cale. Sperăm că, continuând această lucrare și întrebuițând și alte baze, vom putea obține alte corpuri noi din această importantă grupă.

Un caz analog cu reacțiunile studiate în această lucrare l'am găsit publicat în Gazz. Ch. It XXVIII-II 405 (1899), sub titlul »Despre acțiunea acidului azotos asupra β,β . dietil- α -metil-indoleninei« de G. Plancher. În această lucrare autorul ajunge la compusul :



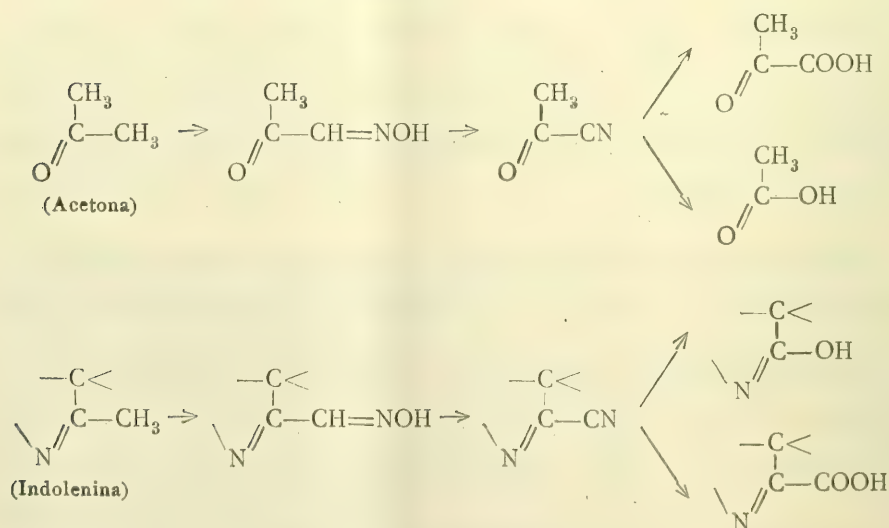
numit de dânsul, β,β dietil-indolenină- α -formoximă.

În această substanță Plancher demonstrează existența grupării oximice prin solubilitatea ei în alcalii, prin obținerea de acetil și benzoil derivați, ambii insolubili în alcalii, prin trecerea la nitril încălzind derivatul acetilic cu anhidridă acetică. Din nitril a obținut amidoxima corespunzătoare prin adăugare de hidroxilamină. Prin acțiunea hidratului de potasiu alcoolic, o parte din nitril se transformă, prin hidroliză, în acidul carboxilat, eliminând amoniac; o altă parte, însă, suferă o hidroliză diferită, punând în libertate acid cianhidric și înlocuind grupul cianogen cu un oxidril.

Căutând să dea oarecare explicație modului ciudat de a se comporta a indoleninei substituite, față de acidul azotos, precum și reacțiunile interesante care se pot obține din acest produs, face o

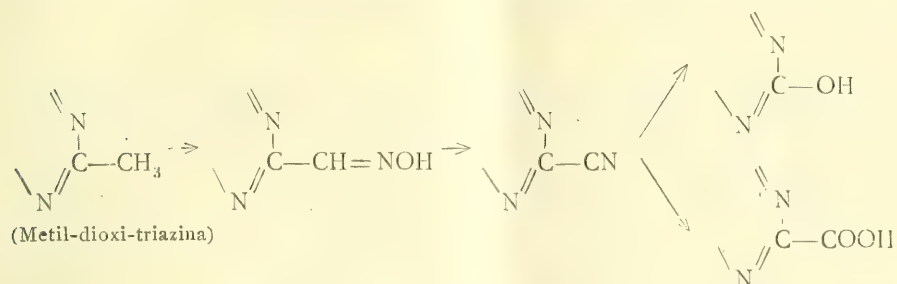
analogie între gruparea: $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$ din formula indoleninei de la care a plecat, și gruparea $\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ din formula acetonei, arătând

că există o asemănare de transformări succesive între aceste două substanțe, după cum e arătat în cele ce urmează :



Pentru a arăta asemănarea, noi vom alătura la această schemă,

și substanța studiată de noi în această lucrare, dela care am obținut, cum am spus, substanțe analoage cu ale lui Plancher.



Ultimul acid carboxilat, din cauza nestabilității sale, nu s'a putut caracteriza.



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Preparare. Intr'o soluție concentrată de metildioxitriazină ¹⁾ (un gram în 30 c. c. apă) am făcut să barboteze vapori roși ²⁾ obținuți din acid azotic concentrat (de densitatea 1,30—1,35) și amidon, în proporție de 10 gr. amidon la 40 c.c. acid. Acești vapori roși i-am trecut mai întâiu printr'un refrigerent ascendent pentru a reține vaporii de acid azotic antrenați și am observat că, după puțin timp de barbotare, începe a se forma un precipitat microcristalin alb. Se continuă cu introducerea vaporilor roși încă câteva minute (10—15) după apariția primului precipitat, apoi se întrerupe, lăsându-se în repaos aproximativ o oră, în care timp reacția se face complet. Filtrând, spălând cu puțină apă și lăsând apoi precipitatul la aer să se usuce, se obține un randement de 1,2 gr. din 1 gr. metildioxitriazină întrebuințată, adică circa 98 % din cantitatea teoretică.

Lucrând în acelaș mod, se poate obține aceeaș substanță și din clorhidratul metildioxitriazinei (soluție concentrată, 1 gr. în 15 c.c. apă), însă cu un randement mai mic (circa 93 % din randementul teoretic). Reacțiunea se petrece mai repede ca în primul caz, așa că introducerea vaporilor roși trebuie întreruptă îndată ce a început a se forma precipitatul.

Tot în acelaș mod și cu un randement aproape teoretic se poate obține aceeaș substanță, plecând dela sulfatul acid al metildioxitriazinei ³⁾ 1 gr. dizolvat în 10 c. c. apă. Avantajul asupra primei metode este că se înlătură dificultățile și pierderile ce au loc la prepararea bazei libere.

¹⁾ Vezi A. OSTROGOVICH.—Gaz. Chim. It. 41, II, p. 73 (1911). Prepararea clorhidratului acestei baze se face în modul următor: 7—8 gr. biuret pulverizat se încălzesc în tub închis cu 20 c.c. clorură de acetyl, mai întâiu timp de 2—3 ore la 100° și apoi ridicând temperatura la 140°—145°, menținând-o 3—4 ore. Produsul reacțiunii se filtrează la trompă, spălându-l cu un amestec de eter acetic și puțin alcool, până când lichidul trece incolor și apoi se recrystalizează din apă, decolorându-l cu cărbune animal.

²⁾ Vezi GOTLOB Z. f. ang. Ch. 1907, v. 2. După acest autor, vaporii roși astfel obținuți, constau din N₂O₃ cu puțin N₂O₄.

³⁾ Sulfatul acid, se prepară din clorhidrat, evaporându-l de mai multe ori pe baia de apă cu un mic exces peste cantitatea calculată de acid sulfuric și apoi scoțând excesul de acid sulfuric cu alcool concentrat sau cu un amestec de alcool și eter etilic.

Substanța se poate obține mai expeditiv, dar cu un randement mult mai mic și mai impură, tratând clorhidratul metildioxitriazinei în soluție apoasă cu cantitatea echimoleculară de nitrit de sodiu, adăugat încetul cu încetul.

În fine, reacțiunea merge și în soluție alcoolică, dacă tratăm clorhidratul triazinei dizolvat în alcool (1 gr. în 250 c.c. alcool) cu un exces de nitrit de amid. Reacțiunea se face chiar și la rece, dar foarte încet, în câteva zile. Mai repede se face dacă se încălzește puțin timp la început pe baia de apă.

Purificare. Căutând a recrystaliza substanța astfel obținută, în modul obișnuit, adică punând substanța în apă rece și încălzind până la dizolvare, substanța se alterează îngălbenindu-se. De aceea se procedează astfel:

În apa fierbinte (în clocote) se toarnă substanța brută fin pulverizată, în proporție de un gram la 25 c.c. apă. Se menține la o fierbere slabă agitându-se, până când toată pulberea s'a dizolvat. Dacă soluția e puțin colorată sau are ceva în suspensiune, i se adaugă puțin cărbune animal (liber de fier) și se filtrează. Prin răcire se depune substanța pură în cristale mici albe, cu aspect pulverulent.

Dacă recrystalizarea se face din soluțiuni mai diluate se obțin prisme mai groase izometrice.

Proprietăți. Substanța astfel purificată se bucură de următoarele proprietăți:

Incoloră, fără miros, cristalină. Solubilă în apă în proporție de circa 0,28 % la rece și 5 % la fierbere. Greu solubilă în acid acetic concentrat la fierbere, cristalizând prin răcire în mici mameloane. Foarte solubilă în acid sulfuric concentrat, chiar la rece, dar după scurtă vreme alterându-se dând o soluție galbenă, cu o ușoară fluorescență verzue; la cald descompunerea se face imediat, cu desvoltare de gaz. Foarte solubilă în alcalii diluate, în exces, dizolvându-se nealterată și rezistând chiar la fierbere. Foarte solubilă în piridină; din soluția piridică, saturată la cald, cristalizează prin răcire o sare de piridină în ace lungi. În nitrobenzen este greu solubilă chiar la cald.

Încălzită în etuvă până la 100°—105° nu se alterează; mai sus, se îngălbeneste. Încălzită mai tare, pe lama de platină, se descompune brusc, fără topire, lăsând cărbune.

Reacțiuni de caracterizare

1) Soluția apoasă a substanței dă cu clorura ferică o slabă colorație gălbue-roșiatică.

2) Fierbând-o câteva secunde cu puțin acid clorhidric diluat, răcind și adăogând apoi o urmă de clorură ferică (un exces împiedică reacțiunea) și apoi amoniac până la reacțiune slabă alcalină, apare o splendidă colorațiune albastră violet. În loc de amoniac se poate întrebuiți hidrat de sodiu sau de potasiu, dar cu mare precauțiune, căci adăugați în exces împiedică apariția colorațiunei. De asemenea aminele ca: metilamina, etilamina, benzilamina, etc., pot înlocui amoniacul; adăugate însă în exces fac ca colorația să dispară.

3) Dizolvată în acid sulfuric concentrat nu dă reacția lui Liebermann, cu fenol și nici reacția lui Angeli și Castellana, cu difenilamina. De asemenea nici cu sulfatul feros nu dă de loc colorație brună.

4) Soluția apoasă dă cu o sare de cupru (sulfatul, clorura sau cu acetatul) o sare verde perfect insolubilă în apă, la cald sau la rece, greu solubilă în acid acetic, solubilă în acizi minerali mai concentrați și în exces, prin care însă se scoate cuprul punându-se în libertate substanța primitivă. Solubilă în amoniac.

Rezultate analitice

1) Apă de cristalizare nu are, căci fiind încălzită în etuvă câteva ore între 100^0 — 110^0 , nu a pierdut nimic din greutatea sa.

2) Azotul s'a dozat prin metoda Dumas-Schiff, în porțiuni rezultate din preparațiuni deosebite, purificate prin recristalizare. S'a căpătat următoarele cifre:

0,1495^{gr.} subst. a dat 46,7^{c.c.} N la $24^0,2$ și 762^{m.m.}

0,1475^{gr.} " " 45,8^{c.c.} N la $21^0,5$ și 762^{m.m.}

0,1102^{gr.} " " 32,6^{c.c.} N la $11^0,0$ și 768^{m.m.}

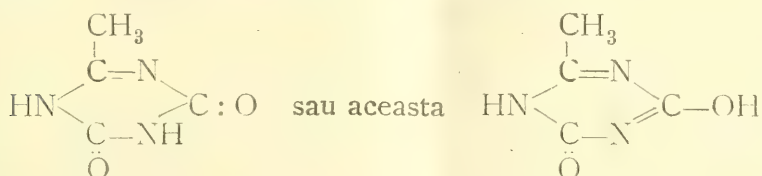
3) Carbonul și hidrogenul s'au dozat prin metoda obișnuită, intercalând o țevă cu bioxid de plumb pentru a reține vaporii roși ce se formează. S'a căpătat următoarele rezultate;

0,1577^{gr.} subst. a dat. 0,1731^{gr.} CO₂ și 0,0614^{gr.} H₂O

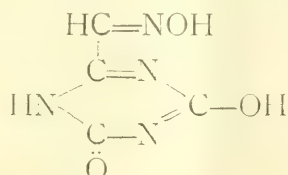
0,1377^{gr.} " " 0,1500^{gr.} " " 0,0355^{gr.} H₂O

0,1541^{gr.} " " 0,1707^{gr.} " " 0,0410^{gr.} H₂O

Formula de constituție. — Ținând seamă că am plecat de la substanța „metildioxitriazina” cu formula aceasta :



și am tratat-o cu vapori nitroși, din cari a reacționat numai N_2O_3 , adică acidul azotos în soluție, cum vom dovedi mai la vale ; ținând seamă și de datele analitice, precum și de derivații obținuți, conchidem că substanța obținută nu poate fi alta decât aceasta :



obținută prin reacțiunea acidului azotos asupra metilului legat de nucleul triazinic. Este, prin urmare o oximă corespunzătoare metildioxitriazinei, care s'ar putea numi „Dioxi-triazil-formaldoxima.

Rezultatele analitice concordă destul de bine cu datele calculate pentru formula de mai sus :

	Găsit	Calculat
$\text{C } ^0/0$. . .	29,94 și 29,71 și 30,21	30,75
$\text{N } ^0/0$. . .	35,97 și 36,16 și 35,93	35,91
$\text{H } ^0/0$. . .	4,35 (?) 2,88 și 2,97	2,57

Pierdere la dozarea carbonului de 0,5—1 % trebuie să o explicăm prin formarea de produși volatili hidrocarbonați cari nu sunt arși complet. De altfel și Metildioxitriazina, cum a observat Dr. Ostrogovich în lucrările sale, se comportă la combustie în mod analog.

Probă că reacțiunea a fost produsă numai de acidul azotos iar nu și de alți oxizi aflați în prezență

Făcând să barboteze timp de o oră în soluția apoasă de metildioxitriazină, gazul NO curat, preparat din o parte $\text{IK}+2$ părți NO_2K și acid sulfuric diluat (1 : 1), afarăde contactul aerului, în curent de CO_2 , nu se produce nici o reacțiune.

Producerea substanței, în soluție alcoolică de clorhidrat de metildioxitriazină cu nitrit de amidă, dovedește deplin că în reacțiune intervine numai acidul azotos.

Săruri cu acizi

Sulfatul.—Se dizolvă 0,5 gr. substanță în 2 c. c. acid sulfuric concentrat, la rece, ceea ce se face ușor dacă o pulverizăm și o amestecăm bine cu acidul frecând-o cu o baghetă; apoi se adaugă 5 c. c. acid acetic glacial și în urmă, încetul cu încetul, agitând alți 100 c. c. eter etilic anhidru. Sulfatul, astfel precipitat este mai întâi cleios, apoi devine floconos și încetul cu încetul se transformă în o pulbere albă cristalină. În acest timp, vasul trebuie ținut închis spre a nu se absorbi umezeală, căci în acest caz, sulfatul ar rămâne cleios.

Filtrând repede la trompă, spălând cu eter anhidru și uscând precipitatul în vid pe acid sulfuric, se poate menține sulfatul multă vreme nealterat. Lăsat la aer, sau fiind tratat cu apă, se disociază, dând substanța primitivă nealterată.

S'a dozat acidul sulfuric într-o porțiune exact cântărită în o fiolă cu dop șlefuit, prin titrare cu hidrat de sodiu $\frac{1}{10}$ normal și metil oranj ca indicator ¹⁾. Rezultatul corespunde unui sulfat acid.

Găsit	Calculat pentru $C^4N^4O^3H^4, SO^4H^2$
$SO_4H_2\%$. . . 36,9	38,5

Diferența se explică probabil prin o mică pierdere de acid sulfuric ce a suferit prin disociare hidrolitică în timpul filtrării și spălării.

Clorhidratul.—Se tratează, la rece, substanța fin pulverizată cu acid clorhidric diluat (1 : 1); de exemplu, la 1 gr. substanță adăugăm la început 4 c. c. apă, agităm bine să se ude și apoi adăugăm 4 c.c. acid clorhidric concentrat. Lăsând în repaos, în vas închis, după puțin timp se prinde totul în o masă de cristale aciculare subțiri. Lăsând nemișcat, cristalele acestea se păstrează mai multă vreme, însă, dacă se agită, apoi se lasă iar în repaos, cristalele aciculare se transformă încetul cu încetul în cristale groase, izometrice. După 3 ore transformarea e completă.

¹⁾ Această titrare se poate face deoarece oxima liberă este neutră față de metil-oranj.

Cristalele groase astfel obținute, filtrate repede la trompă, ținute apoi 24 ore în exicator pe acid sulfuric, au dat la analiză, din 2 preparate deosebite următoarele cifre :

Găsit	Calculat pentru $C_4N_4O_3H_4 + HCl + 2H_2O$
HCl % . . . 15,99 și 15,97	15,95

Dozarea s'a făcut dizolvând cristalele în apă și titrând cu hidrat de sodiu decinormal, în prezență de metil oranj ca indicator.

Proprietăți. — Cu apă cristalele devin instantaneu opace, perzând acid clorhidric ; tot asemenea, dacă stau mai mult timp la aer, se transformă în substanța primitivă, fără acid clorhidric. Dau reacțiunea violetă cu clorura ferică și amoniac, fără a mai fi nevoie a le fierbe cu acid ; dau sarea de cupru verde a substanței primitive. Soluția rămasă de la prepararea clorhidratului, dă intens și ea reacția de colorație violetă cu clorura ferică, în soluție neutră sau slab alcalină.

Săruri cu metalele

Sarea monosodică se prepară astfel : Se dizolvă substanța (oxima) în exces de hidrat de sodiu diluat (20 %), la rece și se introduce apoi un curent îndelungat de bioxid de carbon, care să satureze tot excesul de hidrat. Precipită astfel o sare albă foarte stabilă și foarte puțin solubilă, care filtrată, spălată cu puțină apă, apoi recristalizată din apă la fierbere (1 gr. în 60 cc apă clocotită) se obține perfect pură în cristale lungi aciculare, subțiri, și incolore.

În loc de bioxid de carbon se poate întrebuința acid acetic, însă în mic exces, de oarece un exces mare descompune parțial sarea de sodiu, punând oxima în libertate.

Dizolvând substanța (oxima) în o soluție de carbonat de sodiu (10—15 %) la fierbere, cristalizează prin răcire, după câțva timp, aceiaș sare de sodiu.

Proprietăți. E solubilă în apă la fierbere, aproximativ 1,67 % ; greu solubilă în apă la rece (circa 0,33 %) ; insolubilă în alcool. Cu acetat sau sulfat de cupru dă sarea de cupru verde. Cu clorură de fer nu dă nici o reacție de colorație.

Analizând această sare de sodiu s'au găsit următoarele rezultate :

Apă de cristalizare. Încălzind sarea de sodiu în etuvă până la 125°, timp de câteva ore, nu pierde nimic din greutatea sa ;

încălzind mai sus, substanța se îngălbenește descompunându-se parțial. Din celelalte date analitice însă, rezultă că substanța conține o moleculă de apă, pe care însă nu o putem elimina prin încălzire, fără ca substanța să se descompună ¹⁾.

Dozarea sodiului. Arzând sarea de sodiu în creuzet de platină, în prezență de acid sulfuric și cântărind sulfatul de sodiu format, am găsit din 0,1816 sare de sodiu, 0,0664 sulfat de sodiu, ceea ce dă 11,84 Na ⁰/₁₀. Titrând sarea de sodiu suspendată în apă, cu acid clorhidric ¹/₁₀ normal și metiloranj ca indicator, până la reacțiune acidă, la 0,1025 sare de sodiu a corespuns 5,3 cc acid ¹/₁₀ n sau 0,01219 Na, ceea ce dă 11,89 Na ⁰/₁₀.

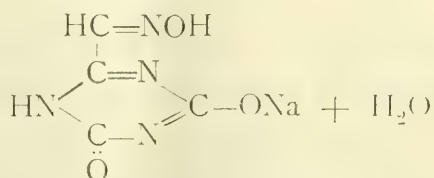
Dozarea azotului s'a făcut prin metoda obișnuită, arzând substanța în țevă cu oxid de cupru, cu o spirală de cupru redus și s'a găsit următoarele rezultate :

0,1393 gr. subst. a dat 34,2 cc N la 16⁰,9 și 758 mm
0,1121 " " " " 27,9 " N " 18⁰,6 " 749 "

sau în medie 28,77 N ⁰/₁₀.

Dozarea C și H.—0,2299 gr. Subst. a dat 0,1886 gr. CO₂ și 0,0559 gr. H₂O, sau 22,37 C ⁰/₁₀ și 2,72 H ⁰/₁₀.

Stabilirea formulei. Din aceste date analitice se deduce că sarea analizată este o sare monosodică, cristalizată cu o moleculă de apă, ce nu se poate elimina prin încălzire fără ca substanța să se descompună. Formula sa va fi



în care avem :

	Calculat	Găsit
Na ⁰ / ₁₀ . . .	11,73	11,84 și 11,89
N ⁰ / ₁₀ . . .	28,57	28,83 și 28,71
²⁾ C ⁰ / ₁₀ . . .	24,47	22,37
H ⁰ / ₁₀ . . .	2,57	2,72

¹⁾ După cum s'a spus la partea teoretică, și cianuratul monosodic cristalizează cu o moleculă de apă, care însă nu se poate elimina nici încălzindu-l la 130⁰—140⁰. Vezi : Lemoult An. ch. et ph. (7) 16, 383 (1899).

²⁾ Pierderea de carbon e datorită formării de carbonat de sodiu, care rămâne ca cenușă.

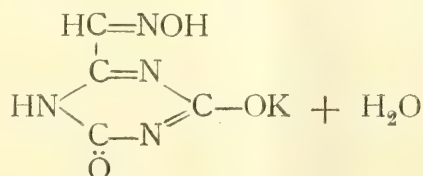
Poziția sodiului s'a fixat la oxidrilul legat de ciclu pe următorul argument : Sodiul nu e legat de oxidrilul oximic de oarece transformând sarea aceasta de sodiu în nitril prin eliminarea de H_2O din grupul oximic, cum vom vedea mai jos, sodiul rămâne legat de ciclu, dând sarea de sodiu a nitrilului. Vecinătatea grupării oximice mărește aciditatea oxidrilului.

Sarea bisodică (?). Dacă dizolvăm oxima în hidrat de sodiu concentrat (30 $\frac{0}{0}$) cristalizează, prin răcire, o sare în ace incolore, foarte solubilă în apă și nestabilă la aer, fiind descompusă de acidul carbonic, așa că nu s'a putut analiza.

Sarea monopotasică. Se prepară în acelaș mod ca și sarea de sodiu. La recristalizare se întrebuințează mult mai puțină apă, căci e mai solubilă ca sarea de sodiu.

E cristalizată în prisme lamelare, incolore, strălucitoare. Prin încălzire cristalele devin mate.

Datele analitice corespund cu formula :



Apa de cristalizare s'a dozat încălzind în etuvă la 110^0-115^0 sarea de potasiu recristalizată. În acest mod 0,6907 gr. sare, perde 0,0588 gr. sau 8,51 $\frac{0}{0}$.

Potasiul s'a dozat prin titrare cu acid $\frac{1}{10}$ normal și metiloranj ca indicator. Astfel 0,1287 gr. sare consumă 6,6 cc $HCl \frac{1}{10}$ n, ceiace corespunde la 0,0258 gr. K sau 20,05 $\frac{0}{0}$.

Vom avea pentru formula de mai sus :

Calculat	Găsit
$H_2O \frac{0}{0} . . . 8,40$	8,51
$K \frac{0}{0} . . . 20,13$	20,05

Vedem deci că se deosebește de sarea de sodiu prin aceea că perde cu ușurință apa de cristalizare prin încălzire, fără a se descompune ¹⁾.

¹⁾ Observăm și aci o asemănare cu sarea corespunzătoare a acidului cianuric, căci și cianuratul monopotasic perde molecula de apă de cristalizare mai ușor ca cianuratul monosodic. (Vezi Lemoult l. c. p. 385).

Sarea de amoniu.—Se prepară în acelaș mod ca sărurile de mai sus, dizolvând oxima în amoniac și apoi precipitând cu bioxid de carbon.

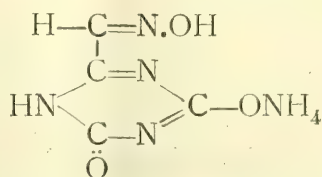
Fiind mult mai solubilă ca sărurile de sodiu și de potasiu, trebuie să se lucreze cu soluțiuni mult mai concentrate.

E solubilă în apă, însă nu se poate recristaliza, de oarece la fierbere cu apă se descompune. În alcool nu se dizolvă. Nu are apă de cristalizare. Dizolvată în apă, dă cu o urmă de clorură ferică o colorație galben-portocalie datorită probabil unei sări bazice de fier.

Dozând azotul s'au găsit următoarele cifre : 0,1058 gr. subst. a dat 36,6 c.c. N la 15° și 760 m.m. ceea ce face 41,01 N⁰/₀.

Încălzită în etuvă la 105°—110°, 0,0926 gr. subst. au pierdut din greutate 0,0019, pierdere mică, 2,06⁰/₀, care nu poate fi datorită apei de cristalizare, ci probabil unui început de disociare cu pierdere de amoniac.

Formula acestei sări va fi deci :



În care avem :

Calculat	Găsit
N ⁰ / ₀ 40,70	41,01

Acțiunea amoniacului uscat.—(Reacțiunea lui Hantzsch). Din cauza insolubilității oximei în dizolvanți organici ca eter etilic, benzen, etc., reacțiunea aceasta s'a făcut operând în modul următor :

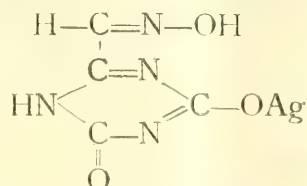
Peste substanța foarte fin pulverizată, uscată la 100° în curent de aer perfect uscat, s'a trecut timp îndelungat (12 ore) un curent de amoniac iarăș perfect uscat, agitând din când în când pentru a reînnoi suprafața de contact.

0,5799 gr. substanță au absorbit 0,0573 gr. amoniac, deci 9,88 gr. ⁰/₀. Calculând pentru un mol NH₃ la un mol oximă vine 10,91⁰/₀.

Sarea de argint.—Dizolvând sarea de sodiu, sau oxima liberă la cald în apă și tratând-o cu o soluție neutră de nitrat de argint în exces, se obține o sare albă de argint. Se lasă să se depună la întuneric, se filtrează, se spală cu apă caldă și se usucă în exicator.

E solubilă în amoniac, solubilă în acid azotic la cald, insolubilă la rece. În stare uscată nu se înegrește la lumină.

Dozând argintul în substanța uscată la 110°, s'a găsit că corespunde unei sări monoargentice cu formula :



În care avem :

Ag ⁰/₁₀₀ calculat 41,02, găsit 40,68.

Sarea de cupru.—Tratând oxima liberă sau sarea sa de sodiu sau de potasiu, în soluție apoasă, la cald sau la rece cu o sare de cupru în exces, se precipită o substanță verde mai deschisă sau mai închisă, după condițiile în cari se produce.

Pentru analiză s'a preparat din oximă pură recristalizată, dizolvată în apă la cald și tratată cu exces de soluție de sulfat de cupru. S'a precipitat cantitativ o pulbere fină verde deschis. Făcând precipitarea la rece, se obține o sare cu culoare verde mult mai închisă.

Filtrând la trompă sarea obținută, spălând-o cu apă de excesul de sulfat de cupru și uscând-o la aer, apoi în exicator, are următoarele proprietăți :

Se prezintă sau în sferolite microscopice verzi cu structură radială vizibilă bine la microscop, sau în ace microscopice turtite după clinopinacoid probabil din sistemul monoclinic.

Perfect insolubilă în apă, putând servi la dozarea cantitativă a oximei. Solubilă în acizi minerali diluați în exces, greu solubilă în acid acetic. Solubilă în amoniac, cu culoare albastră-verzue. Solubilă în hidrat de potasiu 30°/100 cu culoare albastră verzue, reprecipitând cu acid acetic.

Acizii minerali îi scot cuprul, dacă se tratează cu exces de acid în soluție concentrată, și cristalizează oxima liberă.

Electrolizând sarea de cupru dizolvată în acid sulfuric diluat (5 ‰) se poate scoate tot cuprul la polul negativ, iar la cel pozitiv se formează acid cianuric prin oxidarea oximei.

Analizându-se sarea de cupru preparată cum e descris mai sus, adică cristalizată repede în sferolite microscopice, s'a găsit următoarele rezultate :

Apă de cristalizare : Ținând sarea aceasta câțva timp în exicator pe acid sulfuric pentru a pierde apa de higroscopicitate și apoi uscând-o în etuvă la 115° până la greutate constantă, s'a găsit următoarele cifre :

0,7283 gr. sare de cupru a pierdut 0,0123 gr. prin încălzire, sau 1,68 ‰;

0,2934 gr. sare de cupru a pierdut 0,0038 gr. prin încălzire, sau 1,29 ‰.

Încercând cu sarea de cupru depusă în cristale microscopice mai mari și mai bine formate decât precedentele, adică preparată prin adăugare încetul cu încetul de sulfat de cupru în soluția de oximă nu tocmai fierbinte :

0,6718 gr. sare de cupru a pierdut 0,0230 gr. prin încălzire sau 3,42 ‰.

Din aceste date rezultă că sarea depusă în mameloane microscopice nu are apă de cristalizare; sarea depusă în cristale mai mari, dar tot microscopice, are apă de cristalizare. Pentru că ambele aceste forme se formează în același timp în cantități variabile, după condițiunile de precipitare, nu se poate obține pentru apa de cristalizare valori constante.

Cuprul dozat în substanță uscată, cântărit ca sulfură : 0,3128 gr. sare de cupru a dat 0,1035 gr. SCu_2 sau 26,43 Cu ‰.

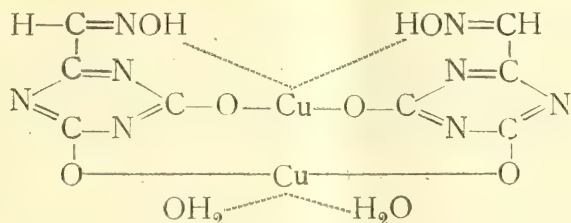
Azotul s'a dozat iarăși în sarea uscată :

0,1953 gr. sare a dat 39,8 c.c. azot la 22°,0 și 764 m.m. sau 23,71 N ‰.

Carbonul și Hidrogenul, dozat tot în substanță uscată, a dat :

20,8 ‰ C și 2,5 ‰ H.

După aceste rezultate, substanței uscate îi corespunde formula :



în care valențele secundare ce leagă cuprul de grupurile oximice și de moleculele de apă cari nu se elimină prin încălzire, dau sărei caracterul de sare complexă.

După această formulă vom avea :

Calculat	Găsit
$\text{Cu}^0_{/0} \dots\dots 26,97$	26,43
$\text{N}^0_{/0} \dots\dots 23,78$	23,71
$\text{C}^0_{/0} \dots\dots 20,37$	20,80
$\text{H}^0_{/0} \dots\dots 1,71$	2,5

Sarea de cupru-amoniu

Dizolvând oxima în amoniac diluat (1 gr. oximă în amestec de 10 c.c. apă + 50 c.c. amoniac concentrat) și apoi tratând-o cu soluție de sulfat de cupru până când soluția din verde devine albastră (circa 30 c.c. sol. 7⁰/₁₀) și lăsând-o în repaos în vas închis, după o zi sau două se depun cristale frumoase negre albastrii de sare de cupru-amoniu. Filtrate la trompă, spălate cu puțin amoniac concentrat și uscate repede la trompă sau pe hârtie de filtru, se pot păstra nealterate timp indefinit. Lăsate însă în stare umedă sau spălate cu apă, pierd amoniac devenind verzi.

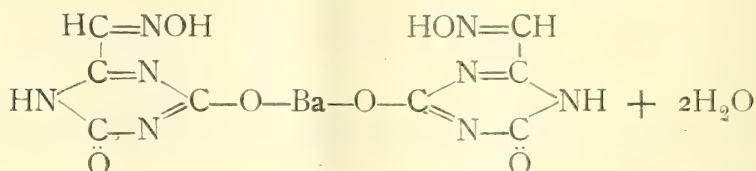
Sarea de bariu

Dizolvând la cald 1 gr. sare de sodiu a oximei în 80 c.c. apă și adăugând apoi 20 c.c. soluție de Ba Cl_2 10⁰/₁₀ (deci un exces) prin răcire cristalizează mameloane de ace fine, ce se prind în masă. Filtrând după 12 ore, când cristalizarea e complet terminată, spălând cu puțină apă la trompă, uscând apoi la aer, se capătă o masă compactă, care pentru a se putea usca complet trebuie bine pulverizată și ținută în exicator pe clorură de calciu.

Se prezintă în cristale subțiri microscopice incolore, insolubile în alcool, greu solubile în apă la fierbere.

Prin uscare la 110° nu pierde nimic din greutatea sa. Analizând-o, 0,1927 gr. sare a dat 0,0924 SO_4Ba sau 28,22% Ba.

Calculând pentru formula aceasta :



găsim următoarele valori :

Ba % calculat 28,40, găsit 28,22.

Și aci vedem o asemănare cu sarea de Ba a acidului cianuric ¹⁾ căci și ea e cristalizată cu $2\text{H}_2\text{O}$ ce nu se elimină decât la 280° .

Hidroliza oximei

Fierbând oxima cu acizi diluați, sulfuric sau clorhidric, pe baia de apă, sau încălzind în tub închis la 100° , substanța se dizolvă, iar soluția se îngălbenește din ce în ce mai tare, căpătând o ușoară fluorescență verzue. După 3-4 ore de încălzire în tub închis la 100° , prin răcire se obține :

1) O substanță solidă necristalizată roșiatică dacă soluția a fost concentrată, (de exemplu 1 gr oximă în 6 cc acid clorhidric dil. 1:1). Dacă soluția a fost diluată, nu se depune nimic. Natura acestei substanțe nu am putut-o determina; ea are următoarele proprietăți : insolubilă în apă, alcool, eter; solubilă în acid sulfuric concentrat, solubilă în hidrați alcalini concentrați, reprecipitând parțial cu bioxid de carbon. Nu se atacă de acidul azotic nici la cald. Acidul azotic fumans însă o atacă, dar nu se produce acid cianuric, ceea ce ar dovedi că nucleul triazinic n'ar mai exista.

2) O soluție galbenă în care am caracterizat clorhidratul de hidroxilamină și clorură de amoniu; aceasta cu atât mai multă, cu cât hidroliza a fost împinsă mai departe și temperatura mai mare.

¹⁾ Vezi PONOMAREW-GMELIN H. d. org. ch. Bd. 2. 147 (1852) și P. LEMOULT Ann. ch. Ph. 1899, p. 395.

Așa dar, prin hidroliză nu numai că se formează hidroxilamină după reacția obișnuită a oximelor :



dar la rândul ei și aldehida triazinică, care ar trebui să se formeze, se hidrolizează complet dând diferite substanțe, între cari am putut caracteriza clorura de amoniu.

Încălzind oxima în tub închis la 140° cu acid acetic concentrat, hidroliza nu merge așa departe ca mai sus, ci lichidul se îmbrunește și prin răcire se depun cristale de acid cianuric, iar în soluțiune s'a putut constata prezența hidroxilaminei.

Acetilderivatul oximei

Se prepară fierbând oxima cu anhidridă acetică. La 1 gr. oximă se adaugă 80 cc anhidridă acetică ; fierbându-se 10-12 minute totul se dizolvă. Prin răcire se depun mameloane albe de acetil-derivat. În lichid rămâne o bună parte, ce se scoate prin distilarea soluțiunei. Partea aceasta este mai impură și gălbue.

Mai bine se face prepararea în prezență de acid acetic, care măbind solubilitatea oximei, face să se reducă timpul de fierbere, obținându-se un produs foarte pur. La 1 gr. oximă se adaugă 35—40 cc amestec de părți egale de anhidridă acetică și acid acetic glacial. Prin încălzire oxima se dizolvă; se fierbe 5—10 minute, apoi prin răcire se depune acetilderivatul ca o pulbere albă cristalină.

Cu clorură de acetil, și sarea de sodiu la fierbere, acetilarea nu se face.

Acetilderivatul se poate recrystaliză din apă, dizolvând la cald 1 gr. acetil-derivat în 20 cc apă. Cristalele formate prin răcire se filtrează imediat, căci lăsate mai mult timp în contact cu apa încep a se alteră desacetilându-se.

Se mai poate recrystaliză și din alcool, dizolvând un gram de substanță în 70 cc alcool, dar mai bine într'un amestec de apă și alcool. Proporția de urmat este 1 gr. acetilderivat în un amestec de 10 cc apă + 20 cc alcool la fierbere.

Analiză. Dozându-se apa de cristalizare în substanța recrystalizată din apă și alcool, prin încălzire la 105°—110°, substanța se

hidric, recunoscut prin miros și prin reacțiunea sa caracteristică ca albastru de Berlin.

Acetilderivatul oximei salificate

Din oxima dizolvată în exces de piridină (1 gr. în 20 cc piridină), deci salificată, tratată cu un mic exces de anhidridă acetică (1 cc anhidridă acetică la soluția de mai sus) se obțin la rece cristale de acetilderivat.

Acest acetilderivat este deosebit de cel preparat mai sus, adică este în forma sin, căci fiind lăsat mai mult timp în contact cu soluția din care s'a preparat, se transformă complet în nitril ca sare de piridină. O transpoziție din forma anti în forma sin nu putem admite, de oarece transformarea în nitril se face la rece și cu mare ușurință.

Benzoilderivatul oximei

Benzoilarea după metoda Baumann-Schotten cu clorură de benzoil în soluție alcalină, nu a dat nici un rezultat. Am lucrat atunci în soluție piridică cu anhidridă benzoică în modul următor :

Se dizolvă un gram oximă în 25 c.c. piridină și se tratează la rece cu o soluție rece de 2 gr. anhidridă benzoică (un mic exces peste cantitatea calculată) în 25 c.c. piridină. După câțva timp, mai de grabă dacă se freacă pereții cu o baghetă, cristalizează benzoilderivatul ca sare de piridină în ace subțiri incolore. Se filtrează la trompă, se spală cu eter anhidru și se usucă în exicator.

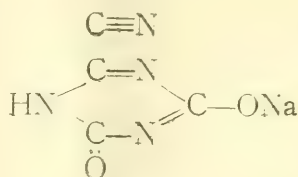
Din 0,1204 gr. subst. s'a obținut 21,7 c.c. N la 22⁰,5 și 753 m.m.

Găsit	Calculat pentru $C^4N^4H^3O^3CO-C_6H_5+C^5H^5N$
N $\frac{0}{10}$. . . 20,63	20,94

Molecula de piridină se elimină prin tratare cu alcalii. Dizolvată în piridină și încălzită se transformă în sarea de piridină a nitrilului, pierzând o moleculă de acid benzoic.

Sarea de piridină a benzoilderivatului se dizolvă în apă la cald, alterându-se și nu mai cristalizează prin răcire.

Sarea de sodiu a Cian-dioxi-triazinei sau dioxi-triazil-metannitrilului



Fierbând sarea de sodiu a oximei cu anhidridă acetică în o fiolă cu refrigerent ascendent, substanța devine din ce în ce mai voluminoasă, transformându-se în acetilderivat (ca sare de sodiu), apoi, cu încetul cristalele devin puțin câte puțin mai pulverulente și mai grele, transformându-se în sarea de sodiu a nitrilului. În această ultimă perioadă e nevoie să se agite mereu pentru ca fierberea să se facă regulat și precipitatul să nu sară.

După 20—25 minute reacțiunea e gata. Se lasă atunci să se răcească, și după filtrare se spală cu eter acetic sau etilic și se usucă la aer.

Sarea astfel obținută este foarte solubilă în apă chiar la rece; din cauza aceasta e greu de a o recristaliza din apă, mai ales având la dispoziție mici cantități de substanță. Greu solubilă în alcool, insolubilă în eter acetic și în eter etilic.

Tratată cu acizi chiar diluați se descompune la rece desvoltând acid cianhidric și dând naștere la acid cianuric. Această interesantă reacțiune e datorită unei hidrolize ce se produce după următoarea ecuațiune:



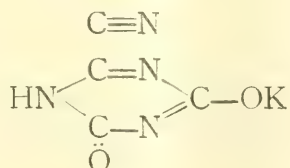
Cu alcalii la rece nu se descompune, dacă însă se încălzește se desvoltă amoniac. N'am studiat produsele acestei reacțiuni.

Analizând produsul brut dela prepararea sărei de sodiu a nitrilului, 0,0687 gr. subst. a dat 18,8 cc N la 21° și 769,5 mm.

	Găsit	Calculat
N % . . .	32,19	35,01

Diferența între rezultatul găsit și calculat este datorită faptului că nu am putut găsi o metodă de purificare a substanței; însă toate proprietățile sale corespund perfect cu formula dată mai sus. Analizele celorlalte săruri confirmă de altminteră aceeași formulă.

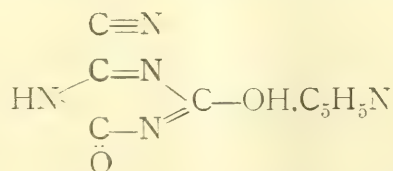
Sarea de potasiu a dioxi-triazil-metannitrilului



Se prepară în mod identic ca sarea de mai sus, plecând dela sarea monopotasică a oximei.

Proprietățile sale sunt analoage cu ale sărei de sodiu a aceluiaș nitril.

Sarea de piridină a dioxi-triazil-metannitrilului



Tratând oxima în soluție piridinică (1 gr. în 20 cc piridină) cu un mic exces de anhidridă benzoică dizolvată tot în piridină (2 gr. dizolv. în 10 cc. piridină) și încălzind până la fierbere, prin răcire cristalizează ace incolore, transparente, dacă a fost multă piridină. Dacă a fost puțină piridină, prin răcire se prinde totul într'o masă, care se poate redizolva din nou la cald într'un exces de piridină și se poate obține astfel aceleași cristale aciculare de mai sus.

Aceeaș substanță se poate obține tratând oxima în soluție piridinică cu anhidridă acetică la rece și lăsând-o mai mult timp. Mai repede se obține la cald, dar desavantajul este că se obține un produs mai colorat, mai ales dacă s'a lucrat în soluțiuni concentrate.

Cristalele astfel obținute se filtrează la trompă, se spală cu eter și se lasă la aer; din soluția piridică rămasă se mai poate obține o mică cantitate de aceeaș substanță, precepitând cu eter.

Imediat după preparare cristalele sunt transparente, dar încetul cu încetul (timp de mai multe zile) devin opace, răspândind miros de piridină.

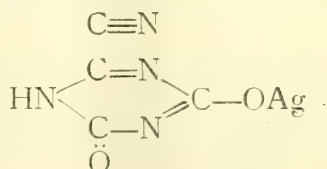
Dozând azotul în substanța cristalizată, lăsată multă vreme la aer până nu mai miroase a piridină, apoi ținută în vid pe acid sulfuric, 0,1359 gr. subst. a dat 37.6 cc N la 17⁰.8 și 752 mm.

Găsit	Calculat pentru $C^4N^4O^2H^2 + C^3H^3N$
N ⁰ /0 . . . 32,13	32,12

Așa dar, substanța în momentul preparării este o sare cu 2 molecule de piridină din care una se pierde cu ușurință prin ședere în vid sau chiar la aer.

Sarea nitrilului cu o moleculă de piridină este foarte solubilă în apă, cristalizând nealterată prin evaporare la temperatura ambiantă. Evaporată pe baia de apă se descompune.

Sarea de argint a dioxi-triazil-metannitrilului



Se obține din sarea de sodiu sau de piridină cu un mic exces de nitrat de argint, în soluție apoasă la rece. Precipitatul alb pulverulent ce se obține se filtrează, se spală cu apă și se usucă în exicator.

Este insolubilă în apă, solubilă în amoniac, precum și într'un mare exces de acid azotic.

0,0380 gr. subst. a dat prin ardere 0,0164 gr. argint

Găsit	Calculat
Ag. ⁰ /0 . . . 43,15	44,04

Sarea de amoniu a dioxi-triazil-metannitrilului

Se pare că se obține din sarea de piridină descrisă mai sus, dacă se dizolvă în amoniac conc., apoi se evaporă la sec la temperatura ordinară. Se obțin cristale aciculare, cari după acidulare dau intens

reacția acidului cianhidric și reacția amoniacului cu reactivul lui Nessler. Piridină nu s'a putut decela.

Dacă, după dizolvarea în apă cu amoniac, evaporarea se face la cald, substanța se rezinifică, dezvoltându-se miros de piridină.

Sarea de bariu a dioxi-triazil-metannitrilului

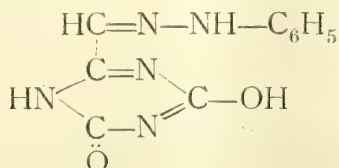
Se prepară din sarea de sodiu, sau mai bine din cea de piridină, dacă se dizolvă în cât mai puțină apă și apoi se tratează cu soluție conc. de clorură de bariu; îndată începe a cristaliza sarea de bariu a nitrilului în ace lungi strălucitoare. Se pot recrystaliza din apă la cald.

Din 0,1209 gr. sare de Ba s'a obținut 0,0640 gr. $\text{SO}_4 \text{Ba}$, sau

Găsit	Calculat pentru $(\text{C}^4\text{N}^4\text{O}^2\text{H})_2\text{Ba}$
$\text{Ba} \% \text{ . . . } 31,15$	30,69

Apă de cristalizare nu are.

Fenilhidrazona dioxi-triazil-metanalului



Fierbând oxima cu un exces de fenilhidrazină în prezență de alcool (2 gr. fenilhidrazină și 20 c.c. alcool pentru 1 gr. oximă), grupul oximic este înlocuit cu grupul hidrazonic, obținându-se un precipitat galben auriu de fenilhidrazonă. Se filtrează, se spală cu eter și se usucă. O bună parte din fenilhidrazonă rămâne însă în soluție și în eterul de spălare.

Un randement mai bun se obține făcând reacțiunea în prezență de acid acetic și apă. Ferbând un gr. oximă cu 2 gr. fenilhidrazină și 30 c.c. acid acetic diluat (1 : 3), substanța se dizolvă și apoi începe a precipita chiar la cald fenilhidrazona. După răcire se filtrează, se spală cu acid acetic diluat și se recrystalizează în modul următor :

Un gram de fenilhidrazonă brută se dizolvă la cald în circa 400 c.c. de un amestec format din 1 vol. acid acetic concentrat, 1 vol. apă și 2 volume de alcool. Cristalele formate prin răcire se filtrează și se spală cu acelaș amestec dizolvant. Dacă s'ar spăla aceste cristale cu apă simplă ele s'ar altera devenind portocalii și schimbându-și atât forma cristalină cât și compoziția.

Substanța astfel cristalizată se prezintă în ace lungi galbene aurii, solubile în acid acetic, mai greu în alcool și insolubile în cloroform. Cu apă, după cum am spus mai sus, se alterează, dar nu se dizolvă decât cu greu la cald.

Analizând această substanță s'au găsit următoarele date :

I) 0,5538 gr. subst. (crist. din amestec de apă, alcool și acid acetic) a pierdut la 115° — 120° , 0,1139 gr.

II) 0,1584 gr. subst. (crist. din amestec de apă și acid acetic) a pierdut la 115° — 120° , 0,0330 gr.

Găsit	Calculat pentru $C_{10}H_9N_5O_2 + CH_3 - CO.OH$
$CH_3CO.OH / 0 \dots 20,56$ 20,83	20,62

După această încălzire substanța rămâne tot galbenă aurie păstrându-și acelaș aspect ; tratată cu acid acetic la rece își reia acidul pierdut; pusă însă în contact numai cu apă, nu-și schimbă compoziția, ceea ce dovedește că pierderea prin încălzire este datorită acidului acetic.

Determinând azotul în substanța uscată (adică fără acid acetic) s'a găsit din 0,1016 gr. subst, 26,2 c.c. N la 16° , 2 și 749 m.m.

Găsit	Calculat pentru $C_{10}H_9N_5O_2$
$N / 0 \dots 30,00$	30,38

Se poate obține o fenilhidrazonă portocalie dacă cristalele aurii obținute prin recristalizare ca mai sus se spală cu apă de mai multe ori pe filtru. Acele lungi aurii se schimbă în cristale foarte mici aproape microscopice de culoare portocalie.

După uscarea îndelungată la aer, încălzind această substanță portocalie în etuvă la 115° — 120° , pierde între $10,5$ — $12,5$ % din greutate, transformându-se în o pulbere galbenă. Această pierdere corespunde unei jumătăți de moleculă de acid acetic pentru o moleculă de fenilhidrazonă. Avem deci în substanța portocalie :

Găsit	Calculat pentru $C_{10}H_9N_5O_2 + \frac{1}{2}CH_3 - COOH$
$CH_3 - CO.OH / 0 \dots 10,5 - 12,5$	11,49

Această $1\frac{1}{2}$ moleculă de acid acetic nu e legată așa de stabil de fenilhidrazonă, căci ținând substanța portocalie multă vreme în exicator, mai pierde încă o parte din acidul acetic, apropiindu-se de formula hidrazonei cu $\frac{1}{4}$ moleculă de acid acetic.

În adevăr, analizând substanța portocalie ținută multă vreme în exicator :

0,1256 gr. subst. a dat 0,2384 CO₂ și 0,0576 H₂O și
0,1487 " " " " 36,4 c.c. N la 22⁰,8 și 752,5 m.m.

Găsit	Calculat pentru C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂ + $\frac{1}{4}$ CH ₃ -COOH
C % . . . 51,77	51,19
H % . . . 5,13	4,09
N % . . . 27,96	28,46

Fenil-hidrazona, cu sau fără acid acetic de cristalizare, dă reacțiunea caracteristică de colorație a lui Bülow. Pentru aceasta am procedat în modul următor :

Se dizolvă puțină fenilhidrazonă în acid sulfuric concentrat, apoi pe vârful unei baghete se adaugă o picătură din o soluție diluată de bicromat de potasiu și se amestecă în o capsulă de porțelan. Se obține o colorație roșie violetă ce trece apoi în o nuanță di-croică, violetă prin transparență și albastră prin reflexiune. Stând la aer, sau prin slabă diluare trece în roz ca floarea de persic.

Interesant este faptul că întrebuițând ca oxidant clorura ferică în loc de bicromat, nu se obține nici o colorație.

Fenilhidrazona aceasta e ușor solubilă în hidrați alcalini diluați chiar la rece, reprecipitând gelatinos cu colorarea galbenă prin acidificare cu acizi diluați. E solubilă la fierbere în acizi diluați sau mai concentrați fără ca să se hidrolizeze cât de puțin.

Sulfatul fenilhidrazonei dioxi-triazil-metanalului

Se prepară dizolvând fenilhidrazona de mai sus, cu sau fără acid acetic, în acid sulfuric diluat (1 : 4) și apoi evaporând, soluția prin încălzire aproape de fierbere, până încep a se forma cristale. Prin răcire se depune sulfatul fenilhidrazonei sub formă de cristale aciculare roșiatice. Filtrând aceste cristale, spălându-le cu alcool de 96⁰/₁₀₀, apoi uscându-le la aer se pot păstra indefinit.

În contact cu apa pierde însă acid sulfuric, disociindu-se.

Clorhidratul fenilhidrazonei dioxi-triazil-metanalului

Se prepară dizolvând la cald fenilhidrazona în acid clorhidric diluat (1 : 1).

Prin răcire cristalizează ace roșii de clorhidrat, cari filtrate, spălate cu alcool, apoi uscate la aer se păstrează indefinit. Cu apă se disociază dând fenilhidrazona liberă.

Metil-fenil-hidrazona dioxi-triazil-metanalului

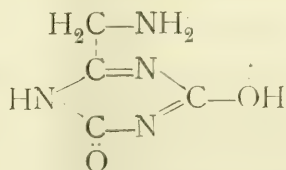
Fierbând oxima cu exces de metil-fenil-hidrazină singură, sau în prezență de puțin acid acetic sau acid clorhidric concentrat, și apoi adăugând apă, cristalizează metil-fenil-hidrazona. Filtrată, spălată cu eter și cu apă, apoi recristalizată din puțină apă fierbinte se obține în stare pură, în cristale mici galbene ca lămâia.

Dă reacția de colorare a lui Bülow în modul următor : dizolvând-o în acid sulfuric concentrat la rece, dă cu o mică cantitate de bicromat de K (1 — 2 picături de soluție diluată) o colorație verde intensă, ce trece imediat în albastru. Lăsată la aer, acidul sulfuric absorbind umezeală, culoare trece în roșiatic, apoi se decolorează. Cu clorură ferică în loc de bicromat nu se produce nici o colorație.

Clorhidratul metil-fenil-hidrazonei dioxi-triazil-metanalului

Se obține dizolvând metil-fenilhidrazona de mai sus, la cald în acid clorhidric diluat 1 : 1. Prin răcire cristalizează ace lungi galbene aurii strălucitoare de clorhidrat. Filtrate, spălate cu acid clorhidric diluat, apoi uscate la aer se mențin indefinit nealterate. Spălate cu apă, însă, devin opace hidrolizându-se parțial.

Dioxi-triazil-metanamina



Se obține prin reducerea oximei în soluție acidă ; însă, dintre metodele încercate, singura care a dat rezultate bune este metoda

de reducere cu clorură stanoasă și acid clorhidric, observând strict condițiile de mai jos. Prin aceasta se obține *clorhidratul bazei* în stare absolut pură, a cărei formulă este : $C_4H_6N_4O_2.HCl$.

Clorhidratul aminei. În o fiolă cu dop șlefuit se pregătește o soluție de 3 gr. clorură stanoasă pură, cristalizată (un mic exces peste cantitatea calculată) în 20 c. c. acid clorhidric conc., apoi se diluiază cu 20 c. c. apă. Se toarnă în ea 1 gr. oximă fin pulverizată, se gonește aerul din fiolă cu bioxid de carbon, se astupă, se agită până la dizolvare și apoi se lasă la rece în repaos 2 zile. În acest timp se formează cristale mici izometrice, albe, foarte strălucitoare de *clorhidratul aminei*, cari se filtrează și se spală cu alcool, apoi se usucă la aer.

În filtrat, din cauza alcoolului de spălare adăugat, se mai depune o cantitate oarecare de clorhidrat cristalizat, care se culege ca mai sus.

Dacă temperatura camerei în timpul reducerii e ceva mai ridicată, produsul se obține gălbui. Se poate însă purifica prin recristalizare. E preferabil însă de a face reducerea la o temperatură mai joasă.

Clorhidratul acesta este foarte solubil în apă și insolubil în alcool; se poate recristaliza bine din acid clorhidric diluat (1 : 1) fierbinte.

Este stabil la aer în stare solidă; dar dizolvat în apă, după multă vreme se înroșește oxidându-se.

Pentru dozarea clorului, s'a ars substanța în dublu creuzet cu carbonat de sodiu, după metoda Piria-Schiff, și apoi s'a titrat după Volhard: 0,1026 gr. subst. a consumat 5,8 c. c. $NO_3Ag \frac{n}{10}$

Dozând azotul, prin metoda Dumas-Schiff: 0,1050 gr. subst. a dat 28,2 c.c. N la 15⁰,2 și 753,5 m. m.

Găsit	Calculat pentru $C_4H_6N_4O_2.HCl$
Cl % . . . 20,04	19,85
N % . . . 31,52	31,38

S'a încercat a se doză și hidrogenul consumat la reducerea oximei, obținând rezultatul următor :

Găsit	Calculat pentru 4 H
H % consumat . . 3,07	2,58

Sulfatul aminei $(C_4H_6N_4O_2)_2 \cdot SO_4H_2$ se prepară dizolvând clorhidratul, la rece sau la o slabă încălzire, în cât mai puțin acid sulfuric diluat. 1 : 1, ținând apoi soluția în vid pe calce sodată și precipitând în urmă cu alcool. Astfel se depune sulfatul mai întâi cleios, dar apoi transformându-se în foițe mici sclipitoare, prin frecare cu o baghetă în sânul lichidului. După aceasta se filtrează, se spală cu alcool și se usucă pe acid sulfuric.

La analiză : 0,1777 gr. subst. a dat 0,1067 SO_4Ba .

Găsit	Calculat pentru $(C_4H_6N_4O_2)_2 \cdot SO_4H_2$
SO_4H_2 % . . . 25,23	25,65

Amina liberă se obține din clorhidratul sau sulfatul descriși mai sus, tratându-i cu o soluție conc. de amoniac. Se filtrează la trompă, se spală cu puțină apă și se usucă în vid pe acid sulfuric.

Astfel preparată, amina se prezintă în cristale mici, albe, greu solubile în apă la rece, mai solubile la cald, cari păstrate la aer se oxidează la suprafață înroșindu-se. Mai ales în soluție apoasă, slab amoniacală, transformarea în substanță roșie se face cu mare ușurință.

O reacție caracteristică pentru amină și sărurile sale este următoarea :

O cantitate cât de mică dizolvată în puțină soluțiune slabă de carbonat de sodiu, fiind încălzită cu o urmă de oxid de mercur umed, produce o colorațiune roză și oxidul mercuric se înegrește. Intrebuințând o cantitate mai mare de oxid de mercur, colorația roșie dispare

Față cu reactivul lui Nessler, la început nu se produce nici o schimbare ; însă după puțină vreme se formează un precipitat pulverulent galben deschis, care, încetul cu încetul, se colorează portocaliu și apoi brun, devenind în sfârșit de culoare neagră. Această trecere de colori se face foarte repede la cald.

Picratul aminei $C_4H_6N_4O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$. — Dizolvând la cald clorhidratul acestei baze în o soluție apoasă de acid picric, cristalizează prin răcire picratul corespunzător în cristale prismatice galben deschis, mai mici sau mai mari, după concentrațiunea soluțiunii.

Acest picrat este destul de solubil în apă la rece, mai mult la cald ; în alcool se dizolvă ceva mai puțin decât în apă și recrystalizează bine

prin răcire. Încălzit pe lama de platină se topește cu descompunere, dând un reziduu de cărbune voluminos. Nu e exploziv.

0,1525 gr. subst. a dat 32,4 ^{cc.} azot la 21⁰.2 și 744 ^{mm.} sau 24,13 N⁰/₀
 0,1680 " " " 34,9 " " " 16⁰.8 " 749 " " 24,12 N⁰/₀

Găsit
 N⁰/₀ 24,13 și 24,12

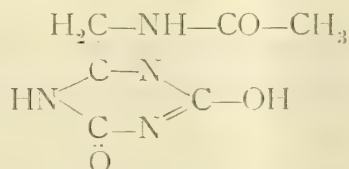
Calculat pentru C₄H₆N₄O₂ · C₆H₃N₃O₇ + 2H₂O
 24,08

În mod analog, întrebuițând o soluție apoasă alcoolică de acid picrolonic se poate obține *picrolonatul* corespunzător cristalizat, de culoare galben deschisă, care lăsat la lumină se mai închide la culoare.

Clorostanatul aminei. — Dacă în loc de a face reducerea oximei în condițiile de mai sus întrebuițăm un acid clorhidric mai concentrat, și anume: la cei 20^{cc.} acid clorhidric concentrat, adăugăm numai 12^{cc.} apă (în loc de 20^{cc.}) se obțin mai întâiu niște cristale mici cubice, cari apoi se transformă în octaetri mici sclipitori. Aceste cristale nu sunt formate de clorhidratul aminei, ci de *clorostanatul* său, după cum s'a dovedit prin marea cantitate de oxid de staniu ce rămâne prin ardere și prin faptul că, tratat cu hidrogen sulfurat, dă sulfura stanică galbenă.

Acest clorostanat însă este foarte ușor disociat de apă și de alcool. Chiar acidul clorhidric diluat 1 : 1 îl disociază și prin recristalizare din acest acid se obține clorhidratul aminei. Astfel se explică pentru ce în condițiile date mai sus cristalizează clorhidratul aminei în stare pură, absolut liber de staniu.

Acetil-derivatul aminei



Se prepară din clorhidratul sau sulfatul aminei, dizolvându-l în cât mai puțină soluție apoasă de acetat de sodiu și încălzindu-l

slab, vreo 10 minute, cu un exces de anhidridă acetică. Prin răcire se depune acetil-derivatul cristalizat, care se filtrează la trompă, se spală cu eter acetic și apoi se recrystalizează din apă la fierbere.

Se prezintă în ace lungi incolore, foarte puțin solubile în apă la rece, solubile la cald; greu solubile în alcool și în acid acetic chiar la fierbere. Incălzite pe lama de platină cristalele nu pierd strălucirea, dar la o temperatură mai mare se topesc înegrindu-se imediat.

0,1179 gr. subst. a dat 30,7 c. c. N la 18⁰,4 și 754 m. m.

Găsit	Calculat pentru $C_4H_5N_4O_2 \cdot CO-CH_3$
N % . . . 30,26	30,43

Acțiunea aldehidei benzoice asupra aminei

Incălzind amina liberă fin pulverizată cu un exces de aldehydă benzoică în o atmosferă de CO_2 , nu s'a obținut nici o reacțiune. S'a încercat de asemenea de a produce condensatiunea atât în soluție apoasă, fierbând o soluție de clorhidratul aminei cu o soluție de aldehydă benzoică și bisulfid de sodiu. cât și în soluție apoasă piri-dică, dar tot fără rezultat.

Acțiunea acidului azotos asupra aminei

Tratând soluția apoasă concentrată a clorhidratului aminei cu o soluție diluată de azotit de sodiu se desvoltă o mare cantitate de azot fără urme de vaporii roși și se precipită o substanță albă cristalină, care s'a dovedit a fi acid cianuric, prin proprietățile și reacțiunile sale caracteristice.

Chiar întrebuițând soluțiuni foarte diluate și reci și o cantitate de azotit de sodiu mai mică decât cantitatea calculată, se obține tot acelaș rezultat și se regăsește excesul de clorhidratul aminei nealterat în soluțiune.

Neputând până acum izola nici un produs intermediar, nu ris-căm să emitem nici o ipoteză pentru a explica mecanismul acestei reacțiuni.

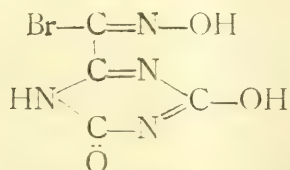
Alte încercări de reducere a oximei

Făcând reducțiunea cu zinc și acid acetic se capătă o soluție in-coloră care trebuie să conțină acetatul aminei, căci se comportă ca

și soluția de amină liberă, despre care s'a vorbit mai înainte. În adevăr, scoțând zincul cu hidrogen sulfurat și apoi concentrând, soluția se oxidează în timpul concentrării, dând naștere la un produs roș-cărmiziu brun, identic cu cel menționat mai înainte, dar a cărui natură nu s'a putut stabili până acum.

S'a încercat și metode de reducere în mediu alcalin (sodiu metallic, calciu metallic sau amalgam de sodiu), dar în toate aceste cazuri reacțiunea a mers prea departe, căci s'a dovedit formarea de amoniac.

Bromura acidului dioxi-triazil-metanhidroximic



Dioxitriazil-metanaloxima și sărurile sale absorb cu mare ușurință brom în prezență de apă. În mediu uscat (tetraclorură de carbon, acid acetic glacial, acid sulfuric concentrat, sau cu brom singur uscat) bromurarea nu se face.

Pentru a obține derivatul bromurat se tratează oxima, sau mai bine sarea sa de sodiu suspendată în apă (1 gr. în 30^{cc} apă) într-un vas închis cu dop șlefuit, cu un mic exces de brom peste cantitatea calculată (2 atomi de brom pentru o moleculă de oximă sau sarea sa de sodiu). După agitare de 10 — 15 minute, mai tot bromul este absorbit și substanța se transformă în mici cristale grele și sclipitoare, cari se filtrează la trompă, se spală cu apă și se usucă la aer sau mai bine în vid pe calce sodată.

Derivatul bromurat astfel preparat este insolubil în apă la rece; la fierbere se descompune. E insolubil în alcool, solubil în acid sulfuric concentrat, cristalizând nealterat dacă se lasă să se dilueze încetul cu încetul la aer.

Analiza a dat următoarele rezultate :

1) 0.8894 gr. subst. încălzită între 110⁰—125⁰ a pierdut 0,1167 gr. apă.

II) 2,2260 gr. subst. încălzită între 110° — 130° în curent de aer uscat a dat 0,2975 gr. apă reținută și cântărită într'un tub cu clorură de calciu.

III) 0,1322 gr. subst. arsă în dublu creuset cu carbonat de sodiu, după metoda Piria-Schiff a consumat, prin titrare, 4,7 cc. $\text{NO}_3\text{Ag} \frac{n}{10}$.

	Găsit		Calculat pentru $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$
	I	II	
Apa $\frac{0}{10}$. . .	13,12	13,36	13,29
Brom $\frac{0}{10}$. . .	28,41		29,48

În substanța uscată, fără apă de cristalizare, s'a dozat bromul și azotul:

	Găsit	Calculat pentru $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{Br}$
Br $\frac{0}{10}$. . .	32,84	34,05
N $\frac{0}{10}$. . .	24,16	23,84

După cum reiese din aceste analize, azotul găsit este puțin crescut, pe când bromul e scăzut; acest lucru se explică prin aceea că substanța este impurificată cu mici cantități de acid cianuric (conținând 32,56 N $\frac{0}{10}$) care se produce prin hidroliza derivatului bromurat în timpul preparării, și care nu s'a putut în nici un mod separa de substanța bromurată. Acidul cianuric s'a putut identifica chiar în apele mume de preparare.

Mecanismul de formațiune al acestui derivat bromurat s'a discutat la partea teoretică.

Derivatul bromurat reacționează vehement când vine în contact cu amoniac, fie în soluție mai mult sau mai puțin concentrată, fie în stare de vapori, dând naștere unei substanțe de culoare galbenă-deschisă, în care s'a putut dovedi prezența amidoximei corespunzătoare, de oarece, făcând comparativ reacțiunea de culoare cu clorura ferică, între această substanță și amidoxima preparată din sarea de sodiu a nitrilului și hidroxilamina liberă, s'a obținut identitate perfectă de colorațiune.

Despre această trecere, dela bromura acidului hidroximic la amidoxima corespunzătoare, s'a vorbit de asemenea la partea teoretică.

Bromura acestui acid hidroximic reacționează cu mare ușurință și cu aminele organice, chiar piridina, precum și cu hidrați alcalini. Se obține și în aceste cazuri niște substanțe gălbui, cari însă nu s'au putut studia până acum.

Hidroliza derivatului bromurat

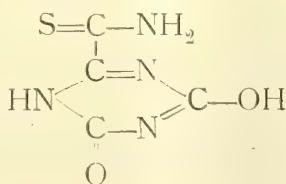
Ținând bromura acidului hidroximic, descrisă mai sus, în apă la rece timp de mai multe zile, sau încă mai bine încălzind-o câteva ore în tub închis cu apă la 100°, se hidrolizează dând produșii următori :

1. *Acid cianuric* ce cristalizează prin răcire, identificat prin sarea sa de cupru-amoniu și celelalte proprietăți caracteristice ;

2. *Acid formic* ce s'a separat din lichid prin distilare și s'a caracterizat prin reducerea clorurei mercurice.

3. *Bromhidrat de hidroxilamină* ce rămâne în lichid după distilare și care s'a caracterizat pe deoparte prin formare de bromură de argint în soluție nitrică, și pe de alta, prin puterea reductoare asupra nitratului de argint amoniacal și a licoarei lui Fehling, precum și prin reacțiunea caracteristică a lui Angeli cu nitroprusiat de sodiu în soluție alcalină.

Dioxi-triazil-metantioamida



Oxima dizolvată sau numai suspendată în apă, în prezență de acid clorhidric, reacționează cu hidrogenul sulfurat, dând o substanță sulfurată ce se depune împreună cu o cantitate apreciabilă de sulf.

Un gram de oximă fin pulverizată, suspendată în 150 c.c. apă, acidulată cu 2 c.c. acid clorhidric concentrat, se tratează cu hidrogen sulfurat până la saturație în mai multe rânduri, menținând vasul închis și agitând din când în când. După 7 sau 8 zile, se obține 0,6 gr. din o substanță cristalină portocalie roșietică, amestecată cu o cantitate oarecare de pulbere de sulf. Se purifică spălând-o, după filtrare și uscare, de mai multe ori cu sulfură de carbon și apoi recristalizând-o din alcool sau apă la fierbere (0,4 gr. în 100 c.c. apă).

Randamentul este de circa 50% față de cel teoretic.

Proprietăți.—Recristalizată din apă se prezintă în foițe foarte mici roșii sclipitoare ; recristalizată din alcool este roșie portocalie, cristalele având aceeaș formă.

E ușor solubilă în alcalii diluate ($1/10$ normal), reprecipitând nealterată cu acizi sau cu bioxid de carbon. Alcaliile concentrate (50%) o descompun mai ales la cald scoțându-i sulf, care prin acidulare se desvoltă ca hidrogen sulfurat.

Se oxidează ușor în soluție alcalină cu permanganat sau cu apă oxigenată ; asemenea și cu acid azotic concentrat (d. 1,4) chiar la temperatura ordinară. Dacă însă acidul azotic e ceva mai diluat (d. 1,2) atunci trebuie încălzit ușor.

Datele analitice sunt următoarele :

- I. 0,1703 gr. substanță crist. din alcool pierde la 110° — 115° 0,0163 gr.
 II. 0,7721 gr. substanță crist. din alcool pierde la 120° — 125° 0,0754 gr.

Găsit		Calculat pentru $C^4H^4N^4O^2S + H_2O$
I	II	
$H_2O/\%$	9,57 9,76	9,47

- I. 0,1030 gr. subst. uscată a dat 28,4 c.c. N la $14^{\circ},8$ și 748 m.m.
 II. 0,1492 gr. subst. uscată a dat cu metoda Carius 0,2026 SO_4Ba

Găsit		Calculat pentru $C^4H^4N^4O^2S$
$N/\%$	32,19	32,55
$S/\%$	18,66	18,62

Sarea de amoniu a tioamidei

Am descris mai sus tioamida obținută din reacțiunea hidrogenului sulfurat asupra oximei, în prezență de acid clorhidric.

Putem căpăta aceeaș substanță, însă sub formă de sare de amoniu, plecând dela nitril și făcând să adăioneze o moleculă de sulfură de amoniu.

Se dizolvă 0,5 gr. sare de sodiu sau de piridină a nitrilului în 25 c.c. apă și apoi se adaugă 12 c.c. sulfură de amoniu proaspătă concentrată (amoniac concentrat saturat cu hidrogen sulfurat). So-

luția se îngălbeneste imediat, colorându-se din ce în ce mai tare; lăsată în repaus cristalizează ace galbene aurii. După circa 3 ore, cristalizarea fiind completă se filtrează, se spală cu puțină apă și se usucă la aer. După uscare se spală cu sulfură de carbon de urmele de sulf ce s'ar fi depus în acelaș timp. Dacă preparația se face cu sare de piridină a nitrilului care se obține absolut curată, și dacă nu se lasă mai mult de 3 ore, înainte de a se filtra cristalele obținute, nu se depune sulf.

Proprietăți. — Cristale galbene aurii, aciculare, insolubile în alcool, solubile în apă la fierbere, însă cu descompunere, așa că nu se pot recristaliza. Prin încălzire pe lama de platină se înbrunesc și se carbonizează fără a se topi; nu lasă cenușă prin ardere.

Această substanță conține amoniac, dovedit cu reactivul lui Nessler. Cu acid clorhidric pierde amoniacul transformându-se în o substanță identică cu tioamida descrisă mai înainte, însă ceva mai gălbue. Pe de altă parte, această sare de amoniu galbenă se obține din tioamida precedentă prin tratare cu puțin amoniac diluat.

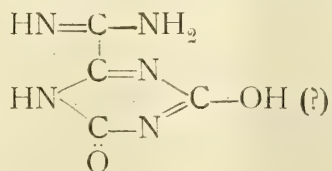
Analiză: 0,1388 gr. substanță (preparată din sarea de piridină a nitrilului) a dat 44,4 c.c. N la 23⁰,8 și 765 m.m. presiune

Am avut deci :

Găsit	Calculat pentru $C_4H_4N_4O_2S + NH_3$
N ⁰ /o . . . 37,03	37,03

ceceace, împreună cu proprietățile descrise mai sus demonstrează că această substanță este sarea de amoniu a tioamidei precedente.

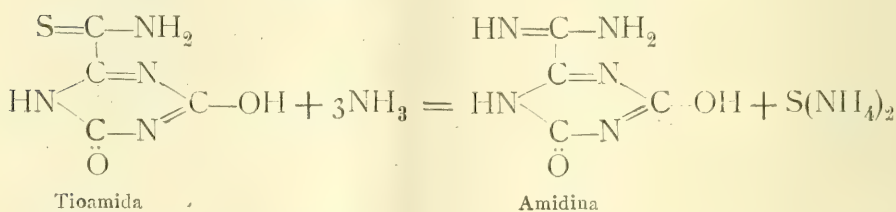
Dioxi-triazil-metanamidina (?)



Tratând tioamida sau sarea ei de amoniu cu amoniac concentrat, numai atât cât e necesar să se dizolve la rece sau la o slabă încălzire, și lăsând în repaus în vas închis, se obțin după câteva ore cristale aciculare incolore lungi, producându-se și sulfură de amoniu,

ce se poate recunoaște după miros și prin reacțiunea cu nitroprusiatul de sodiu.

Reacțiunea ce s'a produs ar putea fi următoarea :



Substanța se prezintă în cristale aciculare, incolore și strălucitoare cât timp rămân în contact cu lichidul amoniacal în care s'au format. Imediat după filtrare încep a deveni opace pierzând amoniac. Acest fapt s'a dovedit recristalizând substanța din amoniac, de oarece se reobțin aceleași ace strălucitoare de mai înainte și cu aceleași proprietăți. Dacă din contră se recristalizează din apă, se obțin mici cristale cu aspect cu totul diferit.

Substanța este insolubilă în alcool, solubilă chiar la rece în hidrați alcalini. Imediat după preparare e solubilă și în acizi diluați, la rece, dar mai târziu această solubilitate scade foarte mult. Nu dă cloroplatinat.

Soluțiunea amoniacală a substanței tratată cu puțin nitrat de argint și neutralizată cu acid azotic diluat, dă un precipitat alb de sare de argint solubilă atât în amoniac, cât și în acid azotic în exces.

Aceste proprietăți ar sprijini mai bine constituția amidică, de natură mai acidă, de cât cea amidinică dată mai sus. Inșă de oarece azotul găsit în această substanță este intermediar între calculatul pentru amidă și pentru amidină, s'ar putea admite ca substanța de față să fie un amestec de amidină și de amidă. Explicarea ar fi ușurința cu care amidinele trec prin hidroliză în amidele corespunzătoare, cari au procent de azot mult mai mic.

0,0481 gr. subst. a dat 17,2 c.c. N la 19°,6 și 752 m.m.

Găsit	Calculat pentru	
	$\begin{array}{c} \text{HN}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \end{array}$
N ^o /o . . . 41,28	45,16	35,90

Aceeaș substanță se poate obține și direct din sarea de sodiu a nitrilului tratând-o cu amoniac nu prea concentrat în prezență de puțină sulfură de amoniu. E evident că, în o primă fază, nitrilul se transformă în tioamidă care, găsindu-se în prezența unui exces de amoniac, reacționează mai departe. Se obțin astfel aceleași ace sclipitoare, cari devin mate prin ședere la aer sau prin spălare, dar recapătă strălucirea lor când se țin iarăși în contact cu amoniacul.

Și în substanța preparată astfel s'a dozat azotul găsind valoarea următoare, care diferă puțin de cea precedentă :

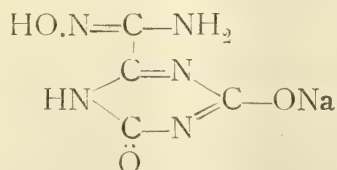
0,1142 gr. subst. uscată la 110° — 115° , a dat 42,0 c.c. N la $23^{\circ}8$ și 758 m.m.

Găsit	Calculat pentru	
	Amidină	Amidă
N ^o /o . . . 42,18	45,16	35,90

Atât această substanță cât și cea preparată prin metoda precedentă fiind tratate la rece cu hipobromitul de sodiu alcalin dezvoltă o cantitate mare de azot, ceea ce corespunde cu constituția unei amidine sau a unei amide.

Ambele aceste substanțe reacționează ușor cu fenilhidrazina, dacă se fierb cu fenilhidrazină în soluție apoasă alcoolică conținând puțin acid acetic; după puțin timp lichidul se colorează în galben și prin răcire se depun ace mici grupate concentric de culoare galbenă închisă. Această substanță nu este altceva decât *dioxi-triazil-metanfenil-hidrazidina*, despre care se va trata mai la vale.

Sarea de sodiu a dioxi-triazil-metanamidoximei



Tratând soluția apoasă cât de concentrată a sărei de sodiu a nitrilului cu o soluție echimoleculară, sau cel mult un mic exces de hidroxilamină liberă în soluție tot concentrată ¹⁾, se precipită după

¹⁾ Obținută din cantitatea necesară de clorhidrat + cantitatea echimoleculară de hidrat de sodiu.

câteva secunde o substanță albă cristalizată în ace mici, cari se filtrează, se spală cu puțină apă și se usucă la aer.

Este solubilă în apă chiar la rece, mai solubilă la cald, ușor solubilă în hidrați alcalini, mai greu în amoniac. Pe lama de platină se topește înegrindu-se, și apoi arde, lăsând cenușă de carbonat de sodiu.

Cu clorura ferică dă o intensă colorație roșie ca tescovina, care dispare atât cu acizi cât și cu alcalii și deci nu e stabilă decât în soluție neutră.

Cu acetat de cupru dă o sare verde, ce devine brună gălbue prin încălzire. Cu soluție Fehling se produce o sare brună, care se reduce parțial prin încălzire.

Nu reduce oxidul galben de mercur în prezență de apă, nici la rece, nici la cald; dar, în soluție alcalină și încălzind, se obține o slabă reducere.

Cu nitratul de argint dă o sare slab gălbue floconoasă, care prin o slabă încălzire devine albă și cristalină, fără să se producă vreo reducere, chiar prin încălzire îndelungată; adăugând însă amoniac și puțin hidrat de sodiu reducerea se produce imediat prin încălzire.

Amidoxima liberă

Se obține tratând sarea de mai sus cu acid clorhidric diluat. Se filtrează, se spală cu apă și se usucă la aer. Substanța astfel preparată se prezintă ca o pulbere cristalină albă cu nuanța slab gălbue. Insolubilă în apă la rece, solubilă la cald; ușor solubilă în alcalii, reprecipitând prin acidulare.

Spre deosebire de sarea sa de sodiu, amidoxima liberă nu dă reacție de colorație cu clorura ferică; însă salificând-o cu amoniac și evaporând excesul, reacția cu clorură ferică se obține întocmai ca la sarea de sodiu descrisă mai sus.

Dozarea azotului a dat următorul rezultat:

0,1144 gr. subst. a dat 40,3 c.c. la 16⁰,4 și 751 m.m.

Găsit

 N⁰/0 . . . 41,06

Calculat pentru $\text{HO.N}=\text{C}-\text{NH}_2$
 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2$

40,94

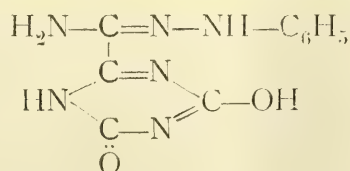
Amidoxima preparată din tioamidă

Aceeaș amidoximă se obține și dizolvând tioamida liberă descrisă mai înainte, într'un exces de soluțiune apoasă de hidroxilamină liberă conținând o mică cantitate de hidrat de sodiu. Tioamida se face mai întâiu galbenă, salificându-se în timpul dizolvării sale, apoi soluțiunea se decolorează desvoltând miros de hidrogen sulfurat, și precipitând o substanță albă, care se filtrează, se spală cu foarte puțină apă și se lasă să se usuce. Această substanță este sarea de sodiu a amidoximei.

Cu clorura ferică dă reacțiunea de colorare roșie ca tescovina, identică cu aceea dată de preparatul precedent. Tratată cu acid clorhidric se pune în libertate amidoxima ca pulbere cristalină albă gălbuie, care nu mai dă reacțiunea cu clorură ferică decât atunci când o salificăm cu amoniac și evaporăm excesul.

Atât amidoxima preparată prin metoda precedentă cât și cea de față, fiind încălzite câtva timp la fierbere cu o soluție hidro-alcoolică de fenilhidrazină, dau prin răcire cristale aciculare galbene de fenilhidrazidină corespunzătoare, perfect identică cu cea descrisă la amidină și cu aceea pe care o vom descrie mai încolo, obținând-o din tioamidă. Identitatea am stabilit-o și prin reacțiunea de colorare a lui Bülow, pe care o dă în soluție sulfurică cu o urmă de clorură de fer sau de bicromat.

Dioxi-triazil-metanfenilhidrazidina



Fierbând 1 gr. tioamidă cu o soluțiune de 10 cc. fenilhidrazină în 100 cc. alcool, timp de o oră la refrigerent ascendent, se obține după răcire cristale lungi și subțiri, de culoare galbenă închisă de fenilhidrazidină. În timpul fierberii se desvoltă miros de hidrogen sulfurat.

Această substanță este insolubilă în apă chiar la fierbere; solubilă în acid acetic concentrat sau diluat la fierbere, dar alterându-se parțial; solubilă în alcool cald, din care cristalizează bine prin ră-

cire. Incălzită pe lama de platină se topește cu descompunere lăsând reziduu de cărbune.

Dizolvată în acid sulfuric concentrat la rece, dă cu o urmă de clorură ferică o colorație verde intensă care se face apoi albastră și în sfârșit roșiatică adăugându-se un exces de clorură ferică. În urmă se precipită o substanță cristalină violet roșcată, iar soluția rămâne gălbue. Întrebuințând în loc de clorură ferică o picătură de bicromat de potasiu, se obține aceeași colorație verde care trece în albastru, dar în acest caz nu se obține nici un precipitat și reacțiunea e mult mai puțin sensibilă decât în cazul precedent.

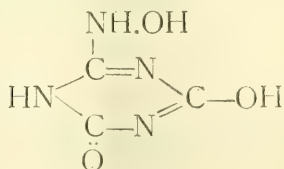
0,1176 gr. substanță a dat 34,4 cc. N la 19⁰,6 și 760 mm.

Găsit	Calculat
N ⁰ /0 . . . 34,12	34,15

* * *

BAZE CIANURICE NOUĂ, OBȚINUTE DIN NITRILUL DESCRIS MAI SUS

N. Hidroxi-amelida



Făcând să reacționeze sărurile nitrilului cu clorhidratul hidroxilaminei, substanța ce se obține este cu totul alta decât cea care se formează întrebuințând hidroxilamina liberă, și pe care am descris-o mai sus sub numele de »dioxi-triazil-metanamidoxima«.

Modul de preparare a acestei substanțe nouă este următorul :

Se tratează sarea de sodiu a nitrilului în soluție apoasă concentrată (1 gr. în 30 cc. apă) cu un mic exces peste cantitatea echimoleculară de clorhidrat de hidroxilamină, tot în soluție concentrată. După câteva momente de repaos începe a cristaliza o substanță albă, desvoltându-se miros puternic de acid cianhidric. Substanța ce se depune se filtrează la trompă, se spală bine cu apă și se usucă la aer.

Se prezintă în prizme mici aglomerate (văzute cu lupa), foarte puțin solubile în apă la rece, solubile la cald și recrystalizând prin

răcire. Ușor solubile în hidrați alcalini chiar la rece ; insolubile în amoniac rece, greu solubile la cald.

Dizolvând-o în apă sau în puțin hidrat de sodiu $1/10$ n. dă cu acetatul de cupru o sare verde floconoasă analoagă cu a acizilor hidroximici.

Reduce imediat chiar la rece soluțiunea de nitrat de argint amoniacal, ceea ce demonstrează prezența grupului hidroxilaminic.

Cu soluție Fehling dă o sare galben-verzue solubilă aproape complet în exces de reactiv, fără ca să se producă vreo reducere apreciable chiar prin încălzire. Explicarea ar fi că grupul hidroxilaminic fiind legat cu cupru în forma complexă, nu poate să reducă excesul de Fehling. Se poate însă demonstra prezența grupului hydroxilaminic în sarea verde de cupru dizolvând-o în exces de amoniac, adăugând puțin hidrat de sodiu și câteva picături de nitrat de argint ; prin încălzire se depune argint metalic în parte chiar sub formă de oglindă,

Nu reduce oxidul galben de mercur în soluție apoasă neutră ; în soluția alcalină, însă, îl reduce prin o slabă încălzire, desvoltând un gaz (azot).

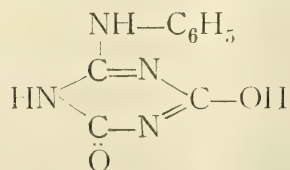
Cu clorura ferică nu dă reacțiune de culoare, decât atunci când se salifică cu amoniac și apoi se evaporează excesul ; în acest caz se produce o colorație albastră violetă foarte intensă.

Pe lama de platină se înbrunește la o temperatură destul de înaltă și apoi se topește înegrindu-se de tot și arde fără a lăsa cenușă.

0,0906 gr. subst. a dat 30,6 cc. N la $16^0,5$ și 756 mm.

Găsit	Calculat pentru NH.OH $\text{C}_9\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
$\text{N}^0/0 \dots 39,61$	38,89

N. Fenil-amelida sau Cianur-monoanilida



Tratând sarea de sodiu sau de piridină a nitrilului, dizolvată în puțină apă (1 gr. în 30—35 cc. apă) cu un mic exces peste canti-

tatea echimoleculară de clorhidrat de anilină ¹⁾, dizolvat tot în cât mai puțină apă, și apoi încălzind la 40°—45°, se obține prin răcirea lichidului un produs cristalin alb. În timpul încălzirii se desvoltă miros puternic de acid cianhidric. Produsul obținut se filtrează după o oră sau două, se spală bine cu apă și se lasă să se usuce, obținând astfel, din un gr. de sare de sodiu a nitrilului circa 1, 2 gr. produs brut.

E insolubil în apă la rece; greu solubil la fierbere, cristalizând mărunț prin răcire. Insolubil în alcool. Solubil în hidrați alcalini, greu solubil însă în carbonați alcalini, precipitând cristalin chiar din soluțiuni diluate când se neutralizează cu acizi. Cu bioxid de carbon în exces se face mai întâiu un precipitat voluminos, care apoi devine microcristalin.

Încălzit brusc pe lama de platină, se topește cu descompunere dând un lichid galben, ce se înegrește apoi carbonizându-se.

Substanța cristalizează cu o moleculă de apă, pe care o pierde prin încălzire.

0,5605 gr. subst. a pierdut la 110°—115° 0,0472 gr. apă.

0,1161 gr. subst. uscată a dat 27,7 cc. N la 16°,2 și 754,5 mm.

Găsit	Calculat pentru $\frac{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}^0/0$. . . 8,42	8,11
	$\frac{\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_2}$
$\text{N}^0/0$. . . 27,95	27,45

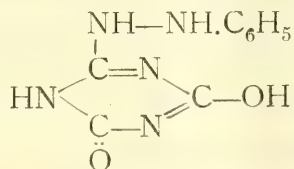
Sarea de cupru. Tratatând soluția substanței în cât mai puțin hidrat de sodiu diluat, cu acetat sau sulfat de cupru, se precipită o sare de cupru aproape incoloră, cristalină, care după filtrare și uscare are o nuanță foarte deschisă verde-albăstruie. Prin ardere lasă o cantitate notabilă de oxid de cupru. Tratată cu o picătură de amoniac concentrat, sau numai expusă la vapori de amoniac, capătă o culoare violetă intensă, transformându-se în sarea de cupru-amoniu de mai jos.

Sarea de cupru-amoniu. Această sare se obține mai bine dizolvând fenil-amelida în amoniac și adăugând apoi un mic exces

¹⁾ Căutând a prepara fenilamidina prin acțiunea anilinei libere asupra sărei de sodiu a nitrilului în soluția hidroalcoolică, nu s'a obținut nici o reacțiune.

de soluțiune amoniacală de sulfat de cupru. Dacă soluția e destul de concentrată, după puțin timp, se formează cristale mici prismatice violet de sare de cupru-amoniu, cari filtrate, spălate cu amoniac și uscate repede pe hârtie de filtru, se mențin câteva zile nealterate la aer; pierd apoi cu încetul amoniac, transformându-se în cristale verzi, dar cari pot relua amoniacul fiind rețratate cu amoniac. Dacă însă la filtrare cristalele de sare de cupru-amoniu se spală cu apă, devin imediat verzi, pierzând amoniacul.

N. Anil-amelida sau cianur-fenil-hidrazida



Tratând sarea de sodiu sau de piridină a nitrilului, cu un mic exces de soluție rece concentrată de clorhidrat de fenilhidrazină și încălzind puțin, se desvoltă miros puternic de acid cianhidric și, prin răcire, începe a cristaliza o substanță gălbue. Reacția se continuă la rece. După câteva ore se filtrează, se spală cu puțină apă și apoi se recrystalizează din apă ferbinte (1 gr. în 100 c.c.), decolorând cu puțin cărbune animal.

Astfel recrystalizată, se prezintă în mici cristale aciculare, lățite, incolore. Nu conține apă de cristalizare. Incălzită în etuvă până la 110° se îngălbenește fără a pierde din greutate.

Incălzită brusc pe lama de platină se topește descompunându-se și desvoltând vapori albi.

0,0951 gr. subst. recrystalizată, a dat 26,6 cc. N la 20°, 2 și 752 mm.

Găsit	Calculat pentru NH—NH.C ₆ H ₅ C ₇ H ₂ N ₂ O ₂
N ^o /o . . . 32,20	31,96

Reacțiuni de caracterizare. Conținând grupul fenilhidrazinic, și această substanță dă reacțiunea lui Bülow. În adevăr: disolvată în acid sulfuric concentrat dă cu o urmă de clorură ferică o colorațiune violetă; cu o urmă de bicromat, dă o colorațiune mai întâi roșie, ce trece imediat în violet și apoi în albastru.

Disolvată în hidrați alcalini diluați se colorează în galben, stând la aer chiar la temperatura ordinară ; adăugând puțin oxid galben de mercur, colorația se face mai intensă, iar oxidul se înegrește. Mult mai bine se produce această oxidare cu o urmă de perhidrol. adăugată la soluția alcalină a substanței ; se obține astfel o soluție de culoare portocalie închisă, care prin acidulare cu acid clorhidric se decolorează aproape complet, dând un precipitat brun sepia, microcristalin.

Explicarea acestei reacțiuni ar fi că grupul hidrazinic trece în grupul azoic care funcționează ca grup cromofor.

Sarea de cupru. Tratănd o soluție apoasă caldă a substanței cu sulfat de cupru și acetat de sodiu, se precipită o sare de cupru de culoare verde închisă, solubilă în acizi. Tratată cu amoniac, dă sarea de cupru-amoniu, de mai jos.

Sarea de cupru-amoniu. Pentru a prepara această sare e preferabil să se dissolve substanța în amoniac, adăugând apoi un mic exces de soluțiune amoniacală de sulfat de cupru. Se precipită astfel sarea de cupru-amoniu în ace mici și foarte subțiri, cari se prind în masă dacă soluția a fost concentrată.

Filtrată și spălată cu puțin amoniac diluat, această sare se prezintă ca o masă de culoare albastră ca indigoul. Prin uscare la aer pierde repede amoniacul, transformându-se în sarea de cupru, de culoare verde închisă.

Subiectul acestei lucrări mi-a fost propus de d. Dr. Ostrogovich, docent și conferențiar la facultatea de științe, și am lucrat tot timpul sub conducerea d-sale în institutul de chimie din București.

Profit de această ocazie pentru a-i aduce mulțumirile mele călduroase pentru interesul pe care mi l'a arătat în tot timpul acestei lucrări.

30 Aprilie 1914.

FREULEIN Dr. LYDIA BULYGHIN

EINLEITUNG

Im Jahre 1836 schlug der englische Chemiker James Marsh seine Methode zur genauen und leichten Arsenbestimmung vor, welche auf den einfachen Gedanken beruht das Arsen aus seinen Sauerstoffverbindungen durch naszierenden Wasserstoff in Arsenwasserstoff über zu führen und diesen durch Glühen (unvollständige Verbrennung) in seine Elemente zu zerlegen, wobei das Arsen sich als metallischer Spiegel auf einem kühleren Gegenstand (Glasplatte) absetzt. Seit der Zeit wurden viele andere Vorschläge gemacht, manche davon auf ganz verschiedene Prinzipien begründet, einige aber doch die Überführung des Arsens in seine flüchtige Form AsH_3 als Grund Idee enthaltend.

Schliesslich wurde aber doch der Marsh'sche Apparat, von Liebig ¹⁾ verbessert, „aus der Rumpelkammer“ wozu er eine Zeitlang verurteilt war, herausgeholt, und ist bis jetzt die einzige, für die Bestimmung minimaler Arsenmengen, in Betracht kommende Methode geblieben. Durch die Arbeiten letzterer Jahre (Lockemann Hefti) scheint der Apparat eine Genauigkeit von $\frac{1}{10} \mu^2$) gr. erreicht zu haben.

Die Schwierigkeit des Arsennachweises ist indess damit noch bei weitem nicht gelöst, denn es handelt sich darum, die zu untersuchende organische Materie auf solche Weise zu zerstören, dass keine Arsenverluste eintreten und sie in eine Form zu bringen durch welche die Empfindlichkeit des Marshschen Apparates nicht beeinträchtigt wird. Trotz zahlreicher Arbeiten, zum teil hervor ragender Forscher ist diese Frage noch nicht als definitiv gelöst zu betrachten.

Die Wichtigkeit der Bestimmung minimalster Mengen Arsen in physiologischer und auch in forensischer Hinsicht veranlasste meinen sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Billeter mich mit diesem Kapitel zu beschäftigen. Wie es gelang diese Frage zu lösen wird im Laufe dieser Arbeit gezeigt.

¹⁾ Erst Lockemann, Z. f. angew. Ch. 18, 416, hat darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnlich Berzelius zugescheriebene Verbesserung von Liebig herrührt.

²⁾ $1 \mu \text{ gr.} = \frac{1}{1000} \text{ mg.}$

A. Chapmann und A. D. Law. erheben sich gegen die Zweckmässigkeit einer so grossen Genauigkeit der Bestimmungen :

„... es wäre sicher besser, es würde mehr Mühe auf die Erzielung grösserer Sicherheit im Nachweis kleiner Mengen Arsen von etwa $\frac{1}{500}$ mgr. gerichtet, als dass man versucht, gelegentlich den 20 ten. Teil dieser Menge nachzuweisen. Wir glauben das die Meinung der auf diesem Gebiete erfahrensten Analytiker darin geht, dass man selten, wenn überhaupt je, einem Spiegel der weniger als $\frac{1}{1000}$ mgr. entspricht, irgendwelche Bedeutung beimessen kann, da auch bei der grössten Sorgfalt und Geschicklichkeit die Versuchsfehler leicht grösser werden können als die Mengen, die überhaupt nachgewiesen werden sollen“. (Zt. f. angew. Chem. 1907 I (671).

Das war gewiss berechtigt, solange die Arsenfrage nur aus toxikologischen Gründen wichtig war. Heute aber, wo diese Frage vom physiologischen Standpunct immer mehr an Interesse gewinnt, kann nur eine steigende Genauigkeit dieser Bestimmungen ihr Gebiet erweitern. Das Ermitteln der Rolle, welche das Arsen in Organen spielt in welchen es in minimaler Mengen nachgewiesen wird, wird auch zur Lösung solch wichtiger Probleme, wie die Wirkung welche infinitesimale Beimengungen durch ihre Gegenwart bedingen, viel beitragen.

In vorliegender Arbeit wird ein neuer Weg beschrieben wie das Arsen in organischen Substanzen in eine für die Marsh-Liebig'sche Probe geeignete Verbindungsart übergeführt werden kann, ferner werden die bei der Ausführung des Marsh-Liebig'schen Verfahrens gemachten Erfahrungen mitgeteilt und eine modifizierte Form des Apparates beschrieben.

Damit ist schon die Gliederung vorliegender Arbeit angedeutet. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Zerstörung der organischen Substanz und der Ueberführung des Arsens in die für den Marsh-Apparat vorteilhafteste Form. Das zweite Kapitel beschreibt die eigentliche Arsenbestimmung. Bei jedem Kapitel wird die Reinigung der verwendeten Reagenzien besprochen. Die Arbeit schliesst mit einem dritten Kapitel, einige Anwendungen auf physiologische Körper enthaltend.

I. KAPITEL

Überführung des Arsens in org. Subst. in eine für die Marsh'sche Probe geeignete Form

Die bis jetzt bekannten Substanzvorbereitungs-Methoden kann man in zwei Hauptgruppen teilen, von denen die zweite wieder in zwei Abteilungen zerfällt.

I. Hauptgruppe.

Die ganze organische Substanz wird zerstört und ohne eine Trennung von Arsen, evtl. nach Ueberführung in die dreiwertige Form, in den Marshapparat gebracht.

II. Hauptgruppe.

Das Arsen wird abgetrennt.

Dies kann geschehen:

a) durch Ausfällung oder durch Herauslösen des Arsens aus dem Zerstörungsprodukt.

b) durch Abdestillierung des Arsens.

Es soll hier nicht versucht werden, die zahllosen nach diesen Prinzipien versuchten Methoden zu beschreiben und zu kritisieren zumal in der Litteratur schon öfters Vergleiche zwischen derartigen Verfahren gemacht wurden. Es sei nur auf die Arbeit von Hefti (Diss. Zürich, 1907) hingewiesen, wo sich eine kurze Zusammenstellung alter und neuer Methoden findet. Wir wollen nur durch ganz wenige aber charakteristische Beispiele die Prinzipien illustrieren. Ausserdem ist zu berücksichtigen, das es ganz darauf ankommt, welche Substanz man zu untersuchen hat und welche Mengen Arsen darin enthalten sind. Dadurch wird die anzuwendende Methode auszuwählen sein. Für unseren Zweck, den wir in der Bestimmung so minimaler Mengen Arsen sahen, kamen die meisten der Methoden kaum in Betracht. Wir selbst arbeiteten nach dem Prinzip der Gruppe II b und machten unser Verfahren durch Anwendung eines neuen Gedankens zu einem absolut zuverlässigen und äusserst exakten. Minimale Mengen wie

$\frac{1}{2}$ μ gr. (μ gr. = Mikrogramm = $\frac{1}{1000}$ mgr.) As_2O_3 können ohne jeden Verlust sicher nachgewiesen werden.

Prinzipiell würde man geneigt sein, den Methoden der I. Gruppe das grösste Zutrauen entgegenzubringen, da dadurch mögliche Verluste am sichersten vermieden werden. Unsere Wahl musste jedoch, wie sich aus nachstehenden Ausführungen ergibt, auf die Gruppe II b fallen.

HAUPTGRUPPE I

Viel angewandt ist die Zerstörungsmethode von Denigés mit Salpetersäure und Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumpermanganat als Katalysator. (J. ph. ch. 12, 24. Ch. C. 1901. II. 956) Dabei kommt das Arsen in der fünfwertigen Stufe zur Verwendung.

Ähnlich verfährt Hefti (Diss. Zürich 1907), der aber vorschreibt nach Zerstörung der organischen Substanz mit Oleum und Salpetersäure je nach der Substanzart in geschlossenem Rohr oder in der Schale, das Arsen durch Schwefeldioxyd in die dreiwertige Form überzuführen. Diese Reduktion des Arsens ist jedoch nach anderen Forschern sowie nach unseren eigenen Erfahrungen überflüssig. Wenn für die vollständige Abwesenheit organischer oder oxydierender Substanzen Sorge getragen wird, so wird das As durch nasc. H sowohl aus seinen drei- wie fünfwertigen Verbindungen mit derselben Leichtigkeit reduziert.

Gegen diese Methode sind viele Einwendungen zu machen. Selbst wenn nicht durch das Abbrauchen so grosser Mengen Schwefelsäure Arsenverluste zu befürchten wären, sind die Nachteile der praktischen Ausführung einer solchen Operation leicht einzusehen. Die Schwefelsäure kommt in ziemlichen Mengen in den Marshapparat, was entsprechende Abmessungen des letzteren erfordert. Die auf eine solche Weise erhaltene arsenhaltige Schwefelsäure ist stets bräunlich bis gelb gefärbt, und diese Färbung ist durch die darin noch enthaltenen Reste der zerstörten organischen Substanz, bedingt. Die Versuche zur Kontrolle dieser Methoden führten uns zu unbefriedigenden Resultaten.

HAUPTGRUPPE II

a) 1. Die Methode von Fresenius und Babo (Ann. d. Chem. u. Pharm. 49,307) vollführt die Zerstörung mit KClO_3 und HCl und fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff. Nach Lockemmanns Versuchen fällt Schwefelwasserstoff das Arsen nicht quantitativ und es ist also diese Methode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen nicht brauchbar. Schwefelwasserstoff absolut arsenfrei darzustellen, ist nach Gauthier mindestens sehr unsicher und umständlich. (Gadamer Lehrbuch d. chem. Tox. 702). Hefti tadelt ausserdem daran, die starke Ansammlung von Kalium-chlorid. Zudem war es bis jetzt nicht gelungen, arsenfreie Salzsäure darzustellen.

2. Gauthier (B. 8 1.349) oxydiert mit Salpetersäure und Schwefelsäure bis zur Verkohlung und zieht mit Wasser das Arsen aus. Daraus fällt er dieses mit Schwefelwasserstoff, wobei dieselben Einwendungen zu machen sind, wie bei 1. Später¹⁾ arbeitete er ein Verfahren aus, um das Arsen aus der Lösung mit Eisenhydroxyd zu fällen. Auch mit letzterem Reagens ist eine quantitative Ausfällung unsicher und Eisen vermindert die Empfindlichkeit der Marshprobe. (Pearsons und Stewart).

3. Aehnlich dieser Methode ist diejenige von Lockemman, der nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Salpetersäure und Schwefelsäure und darauf folgendes Schmelzen mit Kaliumnatriumsalpeter, das Arsen durch Aluminiumsulfat und Ammoniak fällt. Dass die Fällung des Arsens mit Aluminiumsulfat quantitativ ist, konnte ich bestätigen, wie weiter unten gezeigt werden soll und auf dieser Arsenfällung beruhte die Reinigung des nötigen Natriumchlorid für die Hauptmethode vorliegender Arbeit. Dagegen involviert diese Methode keine prinzipielle Trennung des Arsens von Metallen; insbesondere wird z. B. vorhandenes Eisen mit dem Arsen in den Marshapparat gebracht, die Empfindlichkeit des Nachweises muss notwendig dadurch leiden.

b) Eine Anzahl von Forschern beschäftigte sich mit der Abdestillation des Arsens durch Salzsäure als Arsentrichlorid, entweder nach vorhergehender Zerstörung der Substanz, was beque-

¹⁾ C. r. 137, 1903.

mer ist, oder es wurden die organischen Bestandteile im Destillat zerstört. Um den Uebergang des Arsens vollständiger zu machen, wurde von Hager (Z. f. anal. Ch. 21, 36) ein Zusatz von Eisenchlorür vorgeschlagen und von vielen Seiten begutachtet. Es konnte nun gezeigt werden (siehe weiter unten), dass dadurch zwar ein leichter, keinesfalls aber ein quantitativer Uebergang zu erzielen ist. Genaue Resultate konnte aber diese Methode schon aus dem Grunde nicht geben als man bis jetzt nicht die Möglichkeit hatte wie schon bemerkt, arsenfreie Salzsäure sich zu verschaffen; in erster Linie jedoch desshalb, weil es bisher nicht gelungen war, das Arsen aus dem Destillat ohne Verlust in den Marsh'schen Apparat überzuführen.



NEUES VERFAHREN

Wie schon erwähnt, schliesst sich im Prinzip das neue Verfahren den unter Hauptgruppe II b angedeuteten Methoden an. Der Gedanke ist: nach vollzogener Zerstörung der Substanz das Arsen durch Destillation mit Salzsäure als Arsentrichlorid quantitativ abzuscheiden, im Destillat die Salzsäure mit unterchloriger Säure zu zerstören und die nun wässrige Lösung im Marsh'schenapparat zu prüfen.

Zerstörung der organischen Substanz

Die Zerstörung wird verschieden vorgenommen je nach der Substanz die man zu untersuchen hat. Es kann entweder mit Salpetersäure und Schwefelsäure zerstört werden oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat und wird mit beiden Verfahren recht gut auskommen.

Zerstörung mit Salpetersäure und Schwefelsäure

Die zu dieser weiter unten beschriebenen Operation benötigte rauchende Salpetersäure ist stets schwach Arsenhaltig. Wahrscheinlich stammt das Arsen aus den sie enthaltenden Glasgefässen. Daher kann sie selbst durch mehrfache Destillation aus solchen Gefässen nicht gereinigt werden. Wir folgten dem Vorschlage von Bertrand, nach Zusatz von 10 % konzentrierter Schwefelsäure zu destillieren und destillierten aus einer Quarzretorte (im Chlorcalciumbad) in ein Quarzgefäss. Eine einzige Destillation genügte um die Salpetersäure vollständig vom As zu befreien.

Versuch I.

80 ccm. rauchender Salpetersäure (Kahlbaum) werden mit 8 ccm. Schwefelsäure in eine Quarzretorte gebracht und destilliert. Die in der Retorte gebliebene Schwefelsäure wird mehrere

mal mit Wasser verdünnt und im Wasserbade eingedampft, um jede Spur von Salpetersäure auszutreiben. Dann wird am Asbestring bis zum Rauchen erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit NaCl ($\frac{1}{3}$ gram mol auf 1 gr. mol H_2SO_4). 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hyrazinsulfat destilliert, die im Destillat enthaltene Salzsäure mit unterchlorige Säure zerstört und die wässrige Lösung im Marshapparät geprüft. *Spiegel* = $\frac{3}{4}$ μ gr.

Versuch II. Die gereinigte Salpetersäure wird noch einmal wie vorhin behandelt und die Schwefelsäure auf dieselbe Weise geprüft. *Spiegel* = 0.

Controlle des Verfahrens. In der Quarzretorte werden $\frac{1}{1000}$ mgr. As_2O_3 , (als Arsensäure lösung und 10 ccm. Schwefelsäure mit 30 ccm. gereinigter rauchender Salpetersäure gemengt und diese letztere abdestilliert. Die zurück gebliebene Schwefelsäure wird, wie schon angegeben, geprüft.

Spiegel = 1 μ gr. As_2O_3 ; alles Arsen wird also von der Schwefelsäure zurückgehalten.

Ebentales wurde die zu dieser Zerstörung nötige Schwefelsäure geprüft und es ergab sich, dass sie in der Menge, die man zu einer Operation braucht, arsenfrei ist.

Versuch I. 147 gr. konzentrierter Schwefelsäure Kahlbaum und 35 ccm Wasser werden über 29 gr. Kochsalz, 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat gegossen und destilliert. Erhalten 45 ccm Salzsäure, 11,6 n. Dazu wieder 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat zugegeben und davon $\frac{1}{3}$ der gesamtmenge ClH abdestilliert, das Destillat mit unterchloriger Säure zerstört, etc., und im Marshapparät geprüft. *Spiegel* = 0.

Die Zerstörung wird ziemlich genau so vorgenommen, wie es Hefti für kleinere fettarme Fleischmassen vorschreibt. (Diss. p. 48): Es ist dem dort gesagten kaum etwas zuzufügen. Das Verfahren eignet sich ausser für Organteile auch für Haare, Nägel, etc. Nur wird hier statt rauchender Salpetersäure solche vom spezifischen Gewicht 1,4 angewandt. Die resultierende hell bis rötlich gelbe Flüssigkeit verdünnt man nach dem Erkalten stark mit Wasser, dampft am Wasserbade ab, wiederholt dies zweimal;

hierauf wird auf dem Asbestring bis zum beginnenden Rauchen erwärmt. Man lässt im Exsikkator erkalten und bestimmt das spez. Gew. Die Säure soll 20 % Wasser enthalten. Nun soll das Arsen aus der von organischer Substanz befreiten Lösung als Arsentrichlorid überdestilliert werden.

Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat. Die Zerstörung geschieht in bekannter Weise, am besten wohl in einem Kolben aus Resistenzglas. Nachdem sie den gewünschten Grad erreicht hat, wird nach dem Erkalten mit HCl Gas gesättigt und destilliert.

Destillation mit Salzsäure

Darstellung reiner Salzsäure.

Nun gilt es, für die Zerstörung und die Destillation vollständig arsenfreie Salzsäure zu beschaffen, was nach Lockemann »bei den bis jetzt zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln unmöglich« sein soll. Hefti behauptet im Gegenteil es wäre nichts leichter und empfiehlt die Methode von Beckurts : fractionnierte Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür und Ausschaltung des ersten Drittel, in welchem das ganze Arsen enthalten sein soll. Dabei lässt Hefti 2 Umstände unberücksichtigt : 1. Man erhält auf diese Weise verdünnte Salzsäure, die für die Arsendestillation nicht zu brauchen ist, denn selbst bei der höchst konzentrierten Säure die so erhalten ist, ist der Arsenübergang lange nicht quantitativ.

Man wird aus dem Cap. III ersehen das bei den physiologischen Untersuchungen die Hcl als solche nur zur Zerstörung um Urin gebraucht wird. Fleischmassen, und ebenso Haare und Nägel werden mit H_2SO_4 und HNO_3 zerstört. Das Endproduct der Zerstörung ist eine Schwefelsaurelösung in welcher das gesuchte As enthalten ist. Man könnte durch eintropfen von conc. Hcl in die Lösung das As abdestillieren, wir fanden aber es sei viel praktischer die Schwefelsäurelösung auf das gereinigte. NaCl eintropfen zu lassen, und das so gebildete arsenhaltige Hclgas in H_2O aufzufangen.

Diese Destillation wurde in dem skizzierten Apparat No. 1 vorgenommen. Der ganze Apparat besteht, ausser den Korkpfropfen.

aus Quarz um das Angreifen des Glases, das stets etwas As haltig ist, zu vermeiden.

Wie diese Destillation geleitet werden soll um eine quantitative Trennung des As zu erzielen, wird weiter unten gezeigt.

2. Bei der Destillation der Salzsäure mit Eisenchlorür geht bei geringeren Arsenmengen in die ersten Fraktion nur ein kleiner Teil des Arsens über. Habermann und Bensemman empfehlen eine Methode, die den Gegensatz zur Beckurts'schen Methode bildet: Destillation nach Zusatz von Kaliumchlorat: das Arsen soll alles im Rückstand bleiben. Unsere ersten Versuche, die Salzsäure zu reinigen, gründeten sich auf die Annahme, dass, analog zur Marsh'schen Probe, das Arsen durch naszierenden Wasserstoff vollständig ausgetrieben werde und man daher durch Zusatz eines Metalles zur Salzsäure die übrig bleibende Salzsäure arsenfrei erhält. Der Versuch widerlegte diese Annahme. Als Wasserstoff entwickelndes Metall konnten Zink oder Zinn genommen werden, die Resultate waren gleich. Von den zahlreichen darüber gemachten Versuchen sollen nur folgende zwei angeführt werden.

Versuch I. Ein Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 Kahlbaum für forensische Zwecke wird mit 20 gr. Zink in einen Quarzrundkolben gebracht, geschüttelt und zwei Stunden zusammen reagieren gelassen. Dann abdestilliert, in 300 ccm Wasser aufgefangen; erhalten 11,31 n. Säure, im ganzen 4750 milliequivalent Salzsäure. Davon die Hälfte genommen. Nach Zusatz von Bromkalium und Hydrazinsulfat 400 milliequivalent abdestilliert, mit unterchloriger Säure zerstört, etc. *Spiegel* = 3 μ gr.

An dieser Stelle sei der Prüfung der für diese Versuche gebrauchten reinsten Salzsäure für forensische Zwecke Erwähnung getan.

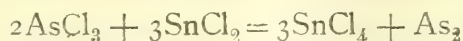
100 ccm Salzsäure 1,19 (für forens. Zwecke) werden nach Zusatz von 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat in 2 Fraktionen destilliert.

- | | | | |
|--------------|------------------|-------|---|
| 1. Fraktion. | 350 milieq. HCl. | . . . | <i>Spiegel</i> = 1 $\frac{1}{2}$ μ gr As_2O_3 . |
| 2. Fraktion. | 330 " " | . . . | <i>Spiegel</i> = 1 $\frac{1}{2}$ μ gr " |

Versuch II. Ein Liter gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure 1,19 wie vorhin mit 20 gr. Zink im Quarzkolben geschüttelt, destilliert, in Wasser aufgefangen; erhalten Säure 12,95 n., davon 250 ccm. mit Bromkalium und Hydrazinsulfat destilliert, abdestilliert 600 miliaeq. *Spiegel* = 4 μ gr.

Wie dieser letzte Versuch zeigt, kann man zwar aus stark arsenhaltiger Säure weitaus die grössere Menge des Arsens austreiben, aber ein Rest, der bei allen Versuchen ziemlich konstant ist, bleibt hartnäckig zurück. Der Grund dafür ist vielleicht in der Bildung festen Arsenwasserstoffs zu suchen oder in der Bildung einer beständigen Bindung des Arsens mit dem Salze des zugesetzten Metalls der selbst dem Angriff des Wasserstoffs im statu nasc. widersteht.

Eine andere Reihe von Versuchen beruhte auf dem Bettendorfschen Prinzip.



Die Resultate waren sehr unbefriedigend. Auch ein Zusatz von einigen zehntel milligramm Arsen, der analog wie bei der Reinigung der Salzsäure durch Schwefelwasserstoff, das Niederschlagen des Arsens erleichtern sollte, führte nicht zum Ziel. Dagegen lässt sich reine Salzsäure leicht darstellen aus Schwefelsäure und Kochsalz. Versuch I, pag. 6 zeigte, dass die Schwefelsäure arsenfrei ist. Das Kochsalz kann leicht gereinigt werden in derselben Art wie Lockemann seine zur Schmelze nötigen Nitratreinigt, wofür nachstehender Versuch als Beweis dienen soll.

Versuch I. 250 gr. Kochsalz werden in einem Liter Wasser gelöst mit 25 ccm. n. Aluminiumsulfatlösung versetzt und mit aus Quarzkolben destilliertem und in Quarzgefäss aufbewahrten Ammoniak alkalisch gemacht, der Niederschlag abfiltriert, mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, endlich in heisser 15⁰/₁₀ iger Schwefelsäure gelöst und im Marshapparat geprüft.

Spiegel = 7 ¹/₂ μ gr.

Versuch II. Das Filtrat des Versuchs I wird wieder mit n. Aluminiumsulfat und Ammoniak versetzt und wie oben behandelt.

Spiegel = 0.

Controlle. 250 gr. gereinigten Kochsalz wurden in 1 Liter Wasser gelöst, dazu $\frac{1}{100}$ milligramm As_2O_3 zugesetzt und wie oben angegeben, mit normaler Aluminiumsulfatlösung und Ammoniak behandelt. Der Niederschlag wird in 100 ccm. heisser verdünnter 15 % iger Schwefelsäure gelöst. *Spiegel* = $\frac{1}{100}$ mgr. As_2O_3 .

Hat man die Hcl nicht direct zu destillieren sondern bildet sie durch Zutropfen von H_2SO_4 auf Hcl, so bedient man sich ebenso dem von Janasch empfohlenen Zusatz von Hydrazinsulfat und KBr. Ein quant. Übergang des As wird jedoch nur dann erreicht, wenn man das durch längeres Ausprobieren gefunde Verhältniss von H_2SO_4 zum NaCl behält.

Quantitative Destillation des AsCl_3

Nachdem nun die Möglichkeit der Destillation mit absolut arsenfreier Salzsäure gegeben ist, tritt die Frage heran, ob sich damit das Arsen überhaupt quantitativ übertreiben lässt. Wie schon von früheren Autoren mehrfach betont wurde, gelingt dies ohne weiteres nicht. Es kommen hier prinzipiell dieselben Schwierigkeiten in Betracht, wie bei der Reinigung der Salzsäure. Ein Rest Arsen bleibt zurück. Mit dem schon oben erwähnten mehrfach empfohlenen Zusatz von Eisenchlorür gelingt es zwar, den Arsentrichlorid Übergang zu beschleunigen, dieser Übergang ist aber bei weitem nicht quantitativ wie nachstehender Versuch lehrt:

Versuch I. 250 ccm. Salzsäure, 1,19 werden nach Zusatz von einem gram Eisenchlorür und $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 (als Arsensäurelösung) destilliert und in Wasser aufgefangen, welcher einige milliaeq unterchloriger Säure zugesetzt wurden. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen, die erste Frakt. abgeschieden nachdem $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge Salzsäure übergegangen war, die zweite enthielt den Rest. Der Rückstand wurde besonders geprüft, indem man die Salzsäure durch unterchlorige Säure zerstörte, weiter wie sonst behandelte und in den Marsh Apparat brachte. Das nicht überdestillierte Arsen wurde darin gefunden.

I. Fraktion	<i>Spiegel</i> = $\frac{7}{100}$ mgr.
II. " 	" = $\frac{1}{100}$ "

Versuche Salzsäure in Schwefelsäure eintropfen zu lassen und das Arsentrichlorid auf diese Weise wegzutreiben, misslingen ebenfalls. Selbst bei Ausgang von Arsenigersäure, wenn also die dem Eisenchlorür zufallende Reduktionsarbeit nicht verlangt wird, ist das Resultat das gleiche. Wohl aber gelingt ein quantitativer Arsenübergang nach der Methode von Janasch: Reduktion mit Hydrazinsulfat und Zusatz von Bromkalium. Alles Arsen destilliert mit den ersten $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge Salzsäure. Im letzten Drittel ist keine Spur von Arsen mehr nachzuweisen.

Versuch I. 150 cbm. Salzsäure, 1,19, dazu 1 milligramm As_2O_3 als Asensäurelösung, 1 gr. Bromkalium, 0,2 gr. Hydrazinsulfat, wurden destilliert, in 5 Fraktionen abgeteilt.

- I. Fraktion.* Abdestilliert 850 milliaeq. Salzsäure. Vom Destillat $\frac{1}{200}$ mit unterchloriger Säure zerstört und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 0,004 mgr. im ganzen 0,8 mgr.
- II. Fraktion.* Abdestilliert 276 milliaeq. Davon $\frac{4}{100}$ zur Analyse genommen . *Spiegel* = 0,005 mgr. im ganzen 0,20 mgr.
- III. Fraktion.* Abdestilliert 133 milliaeq. Zur Analyse $\frac{1}{10}$ genommen *Spiegel* = 0,002 mgr. im ganzen 0,02 mgr.
- IV. Fraktion.* 133 milliaeq. abdestilliert. Zur Analyse $\frac{1}{5}$ genommen *Spiegel* = 0,001 mgr. im ganzen 0,605 mgr.

Zum Rückstand wurde etwas konzentrierte Salzsäure, Hydrazinsulfat und Bromkalium zugesetzt und abdestilliert; in diesem Destillat war aber kein Arsen mehr nachzuweisen. Wenn man die Summe der aus den ersten 4 Fraktionen erzeugten Arsenspiegel macht, so bekommt man eine Zahl, die etwas grösser ist, als das zugegebene Arsen. Der Fehler kommt teils von der Schätzung der Spiegel, wo man sehr leicht minimale Fehler macht, welche sich multiplizieren, wenn man die gesamte Menge ausrechnet; teils davon, dass dieser Versuch mit der Kahlbaum'schen reinsten Salzsäure für forensische Zwecke, welche wie ein vorhergehender Versuch zeigt, ungefähr 0,002 milligramm Arsen in 100 cbm enthält, gemacht worden ist.

Versuch II. 50 cbm. Salzsäure, 1,19 = 602 milliaeq. ClH mit

1/100 milligramm As_2O_3 , 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat destilliert, in 2 Fraktionen abgeteilt.

I. Fraktion. Abdestilliert 210 milliaeq. Salzsäure, zur Analyse alles genommen *Spiegel* = $9,5 \frac{1}{1000} - \frac{1}{100}$ mgr.

II. Fraktion. Abdestilliert 120, alles zur Annalyse genommen. *Spiegel* = $\frac{3}{10}$ μ gr.

Man ersieht aus folgenden Versuchen, dass die Destillation des Arsens mittels Kochsalz und Schwefelsäure vollständig gelingt und dass die Anwendung von einem drittel gr. mol. Kochsalz auf 1 gr. mol. Schwefelsäure genügt, während 1/5 gr. mol. zu wenig ist, gleichgültig ob die Arsenmenge gross oder klein ist.

Versuch I. 1/5 gr. mol. NaCl. auf 1 gr. mol. Schwefelsäure. 6 gr. Kochsalz (1/10 gr. mol.), 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat werden fein gepulvert in einem Quarzkolben gebracht. Darüber 30 ccm. konzentrierte Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ gr. mol.) welche mit 13 ccm. Wasser und 1/10 milligramm As_2O_3 (als Arsensäurelösung), verdünnt wurde, hineingetropft, dann erwärmt, das entweichende Hcl gas in Wasser aufgefangen. *Spiegel* = 0,05 milligramm, also nur die Hälfte des vorhandenen Arsens.

Der unvollständige Übergang ist nicht etwa auf die grosse Menge des zugesetzten Arsen zurückzuführen :

Versuch II. 6 gr. Kochsalz, Bromkalium, Hydrazinsulfat in Quarzkolben gebracht, darüber 30 ccm. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und 5/1000 mgr. As_2O_3 hineingetropft. *Spiegel* = 3 μ gr. As_2O_3 .

Nach dem Erkalten wurde dem Reste dieser Destillation noch 6 gr. Kochsalz, etwas Bromkalium und Hydrazinsulfat zugesetzt und weiter erwärmt. *Spiegel* = 2/1000 milligramm.

Versuch III. Ein halbes gr. mol. Schwefelsäure mit 15 ccm. Wasser und 1/10 milligramm As_2O_3 über 1/6 gr. mol. Kochsal Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft, erwärmt. *Spiegel* = 1/10 mgr.

Dem Reste werden wieder 10 gr. Kochsalz, Hydrazinsulfat und Bromkalium zugesetzt und weiter destilliert. *Spiegel* = 0.

Versuch IV. 55 gr. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und $\frac{1}{2}$ μ gr. As_2O_3 über 10 gr. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft, erwärmt etc. *Spiegel* = $\frac{1}{2}$ μ gr.

Dieser Uebergang des AsCl_3 , der, wie eben gezeigt, beim Verhältniss von 1 gr. mol H_2SO_4 auf $\frac{1}{3}$ gr. mol NaCl , vollständig ist, aber bei Anwendung von nur $\frac{1}{5}$ gr. und NaCl auf 1 gr. mol H_2SO_4 ungefähr auf die Hälfte fällt, nimmt ab mit der Abnahme dieses Verhältnisses und ist schliesslich = 0 bei Anwendung von 1 gr. mol H_2SO_4 auf $\frac{1}{10}$ gr. mol NaCl .

Dieses Zurückhalten des As scheint auf die Zersetzung des BrK zurückgeführt werden zu müssen. Dasselbe kann auch bei Anwendung von 1 gr. mol H_2SO_4 auf $\frac{1}{3}$ gr. mol NaCl geschehen, wenn man die H_2SO_4 vor dem Eintropfen nicht verdünnt.

Versuch I. 99 gr. konzentrierter Schwefelsäure mit 13 ccm. Wasser und $\frac{1}{10}$ milligramm As_2O_3 über 6 gr. Kochsalz Bromkalium und Hydrazinsulfat getropft. Als die Säure hineingebracht war, zersetzte sich das Bromkalium unter starker Entwicklung von Bromdämpfen. Das Destillat wurde wie bei allen anderen Versuchen behandelt und untersucht. *Spiegel* = 0.

Versuch II. 1 gr. mol. konzentrierter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz mit 1 μ gr. As_2O_3 über $\frac{1}{3}$ gr. mol. Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat hineingetropft. Wie im vorhergehenden Versuch war eine starke Bromentwicklung zu beobachten. *Spiegel* = 0.

Die beiden nachstehenden Versuche zeigen, dass in den kleinen in Betracht kommenden Mengen Bromkalium und Hydrazinsulfat Arsen nicht, bzw. kaum nachgewiesen werden konnte.

Versuch III. 6 gr. Bromkalium werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Bromwasserstoff durch unterchlorige Säure oxydiert und am Wasserbade eingedampft, am Asbestring bis zum beginnenden Rauchen erwärmt, mit Wasser verdünnt und im Marshapparat geprüft. *Spiegel* = $\frac{3}{10}$ μ gr. As_2O_3 .

Versuch IV. 1,48 gr. Hydrazinsulfat mit 20 ccm. konzentrierter Salzsäure und 1 gr. Bromkalium destilliert, das Destillat mit unterchloriger Säure zerstört, eingedampft, etc., und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 0.

Versuch V. Prüfung des destillierten Wassers.

Ein Liter destilliertes Wasser wurde in einer Porzellanschale eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 0.

Trennung des As nach Zerst. der org. Substanz.

Die aus der Zerstörung der organischen Substanz resultierende arsenhaltige Schwefelsäure (pag. 202) wird auf 20 % Wasser Gehalt gebracht und auf ein Gemisch von Kochsalz, Bromkalium und Hydrazinsulfat, welches sich in einem Quarzkolben befindet, eingetropfen lassen. Das Kochsalz muss gut mit dem Bromkalium und Hydrazinsulfat verrieben werden. Man spült den Tropftrichter mit wenig Säure nach, schüttelt den Kolben und erwärmt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht. Es ist ganz überflüssig, länger zu erwärmen, da alles Arsen schon übergegangen ist, wenn die Gasentwicklung aufhört. Das Destillat durchstreift ein Quarzrohr und wird in zwei hintereinander geschalteten Quarzkolben aufgefangen, in denen sich Wasser und etwas unterchlorige Säure befindet. Das Destillat wird in einem Messzylinder auf ein bequemes Volumen aufgefüllt, die Konzentration durch Titrieren bestimmt, und es kann zur Zerstörung der Salzsäure im Gesamtdestillat oder in einem Teil desselben durch unterchlorige Säure geschritten werden. Da die Zerstörung grösserer Mengen Salzsäure ziemlich Zeit und Materialien erfordert und da das Arsen schon im ersten Drittel des Destillats übergeht, so empfiehlt es sich, wenn Substanzmengen mit sehr geringem Arsengehalt vorliegen, die erste Destillation so zu leiten, dass eine konzentrierte Salzsäure resultiert und eine zweite Destillation über Bromkalium und Hydrazinsulfat vorzunehmen.

ZERSTÖRUNG DER SALZSÄURE

Wenn man die zahlreichen bis jetzt bekannten Methoden der Zerstörung arsenhaltiger organischer Substanzen, von welchen die bedeutendsten am Anfang dieser Arbeit kurz genannt wurden, übersieht, so ersieht man, dass sie meist nur Variationen zweier Prinzipien sind.

1. Zerstörung mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

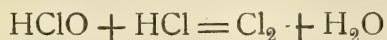
2. Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Diese beiden Methoden sind gut anwendbar. Die Schwierigkeit beginnt erst nachdem die organische Substanz bereits zerstört ist und das As bestimmt werden soll. Im ersten Falle steht man vor einer grossen Menge Schwefelsäure, die kaum in den Marsh gebracht werden kann. Raucht man ein Teil davon ab wie Denigès, so treten durch das Abrauchen Arsenverluste ein. Ausserdem ist es eine höchst unsaubere Arbeit bei welcher man nie sicher ist, ob nicht Verluste entstehen durch das Hinaufkriechen der Schwefelsäure an den Schalenwandungen. Die von uns erzielten Resultate waren daher zu ungenau, um zu befriedigen.

Trennt man das Arsen durch Fällern mittels Schwefelwasserstoff, Eisenhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd so lassen die Resultate ebenfalls zu wünschen übrig, wie wir gesehen haben. Beim Fällern mit Schwefelwasserstoff sind die Resultate, schon aus dem Grunde ungenau, weil dieses Gas einerseits selbst nicht arsenfrei ist, andererseits weil das in Lösung befindliche Arsen sich nicht quantitativ durch Schwefelwasserstoff ausscheidet. Fällt man mit Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd so kommen in den Marshapparat Metalle hinein, die den Arsenspiegel beeinflussen.

Im Falle der Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat steht man vor einer salzsauren Lösung, die unmöglich wegen der grossen Flüchtigkeit des Arsentrichlorids direkt eingedampft werden kann. Man war bis jetzt genötigt, das Arsen mit Schwefelwasserstoff zu fällen, was schon als unzuverlässig erklärt wurde.

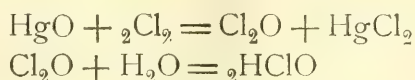
Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O Billeter gelang es, durch die Anwendung einer langbekannten Reaktion:



diese Schwierigkeiten zu beseitigen. Auf diese Weise bekommt man, wie weiter gezeigt wird, mit beiden Zerstörungsprinzipien vollständig befriedigende Resultate.

Chlormonoxyd Cl_2O , in wässriger Lösung HClO , wurde im Jahre 1834 von Balard entdeckt, bei seinen Arbeiten über die bleichende Wirkung des Chlors (Ann. de chim. et de Phys. 1834 (2) t. LVII, pag. 225). Es ist eine höchst reaktionsfähige Verbindung deren oxydierende Wirkung viel grösser als die des Chlors ist. Mit organischer Materie reagiert es explosionsartig, die Epidermis wird dadurch stark angegriffen. Von den zahlreichen Arbeiten über die unterchlorige Säure und sein Anhydrit nenne ich nur folgende: Garzarolli-Turnlack und Schacherl.

Die beste Darstellungsweise wurde von Gay-Lussac angegeben und von Pelouze modifiziert.



welches in Wasser eingeleitet unterchlorige Säure bildet:

(Dict de Chemie pure et appliquée 7308). Zu jüngster Zeit hat Herr von Montmollin (Université, Neuchâtel) die Darstellungsweisen und die Zersetzungen der unterchlorigen Säure durchstudiert.

In vorliegender Arbeit wurde den Erfahrungen des Herren von Montmollin Rechnung getragen. Die nachstehende Beschreibung der Apparatur ist mit kleinen Modifikationen dieselbe wie die, welche Herr v. Montmollin für seine Versuche angewandt hatte.

Der Apparat (Fig. II), dessen ich mich zur Zerstörung der Salzsäure bediente, bestand aus einem Rundkolben mit doppelt gebohrtem Kork zur Aufnahme des Kaliumpermanganat, durch dessen eine Bohrung ein Tropftrichter mit seinem Hals bis in die obere Hälfte des Kolbens reichte. Die zweite Bohrung diente zum Fortleiten des erzeugten Chlorgases, welches letzteres durch eine Waschflasche mit Wasser und sodann durch eine solche mit Schwefelsäure geleitet wurde. War das Chlor auf diese Weise von mitgerissenen Stoffen und dem grösseren Theile der Feuchtigkeit befreit, so wurde es noch zum Nachtrocknen durch einen mit Glasperlen beschickten Trockenturm geführt. Dieses von jeder Spur Feuchtigkeit befreite Chlorgas liess man nun durch einen 110—120 cm. langen Kühler streichen, dessen inneres Rohr ein Lumen von 1—1,5 cm. hat. Diese Röhre war mit Quecksilberoxyd gefüllt, und demselben entströmte dann das Chlormonoxyd in das mit der Salzsäurelösung beschickte Zerstörungsfläschchen. An beiden Enden der Röhre lag als Schutz für etwaig mitgerissene Körper eine ca. 4—5 cm lange

Schich von langfaserigem, ausgeglühtem Asbest. Das gelbe gefällte Quecksilberoxyd war vor dem Gebrauch zwei Stunden auf 300 Grad erhitzt und dann im Vacuum-Exsikator erkalten gelassen. Um ein Zusammenballen des feinen Quecksilberoxyds und folglich ein Verstopfen der Röhren zu vermeiden, wird es mit ca. demselben Volumen fein gekörnten, ausgeglühten Bimssteins vermischt. Das zweite Ende des Quecksilberoxydrohres ist mit einem aus Resistenzglas hergestellten Zerstörungsgefäß verbunden, welches die salzsaure Lösung enthält. Das Ansatzrohr des Zerstörungsgefäßes ist auch mit einer Asbestschicht versehen und ist mit dem Quecksilberoxydrohr durch einen Kautschuksschlauch verbunden. Es ist sorgfältig darauf zu achten, dass die beiden Glasröhren genau aneinander passen, also gleiches Kaliber haben und an den Enden gerade abgeschliffen sind, damit eine Berührung des Chlormonoxyds mit dem sie verbindenden Kautschukschlauchs verhindert wird. Auf das Trocknen des Chlors ist sehr zu achten; ist das Chlor nicht genügend trocken, so bräunt sich das Quecksilberoxyd und verliert seine Wirkung. Ebenso darf der Chlorstrom nicht zu rasch sein, denn in diesem Falle geht ein Teil unverändert durch das Rohr. Die besten Resultate bekommt man bei einem Gasstrom von 70—80 Gasblasen in der Minute.

Ein ungefährer Maasstab für die benötigte Menge der unterchlorigen Säure bzw. dessen Ausgangsmaterialien wurde durch Versuche aufgestellt. So lieferten :

50 gr. HgO lieferten 188 milliaeq. HClO						
50	"	"	"	220	"	"
60	"	"	"	237	"	"
60	"	"	"	240	"	"
60	"	"	"	295	"	"
100	"	"	"	403	"	"
100	"	"	"	488	"	"
oder im Mittel 100				"	"	"
überhaupt und						

50 gr. HgO in 3 Stunden 128 milliaeq. HClO						
60	"	"	" 5	"	240	" "
70	"	"	" 2 $\frac{1}{2}$	"	133	" "

Auf 50 gr. HgO kamen 20 gr. Kaliumpermanganat und 150 ccm. technischer Salzsäure.

Absolute Arsenfreiheit der verwendeten Chemikalien ist nicht erforderlich. Es genügen die gewöhnlichen Handelsprodukte.

Die zur Zersetzung des Kaliumpermanganats angewandte technische Salzsäure ist bekanntlich stark Arsenhaltig, doch ist das damit dargestellte Chlormonoxyd Arsenfrei. Einen Beweis dafür liefert folgender Versuch.

Versuch I. Das aus 60 gr. HgO , 30 gr. KMnO_4 und etwa 200 ccm. Salzsäure gebildete Chlormonoxyd wurde in 100 ccm. dest. Wasser aufgefangen, und nach Zerstören der unterchlorigen Säure, Eindampfen etc., in den Marsh Apparat gebracht. *Spiegel* = 0.

Das Quecksilberoxyd ist nicht auf Arsen gehalt geprüft worden, Versuch I, bildet aber zugleich einen Beweis dafür dass das käufliche Produkt für unsere Zwecke rein genug ist. Stellt man indess ein stark Arsenhaliges HgO dar, so wird ein, wenn auch sehr kleiner Teil durch das ausströmende Gas mitgerissen.

Versuch II. Zu 90 gr. HgCl_2 wurden 5 mgr. Arsen (als Arsensäurelösung) zugesetzt und daraus durch Natronlauge das Quecksilberoxyd ausgefällt. Dieses wurde filtriert und getrocknet und ergab nach dem Glühen 70 gr. Quecksilberoxyd. Daraus wurde die unterchlorige Säure dargestellt, indem man in der vorher beschriebenen Anordnung einige Stunden hindurch Chlorgas darüber leitete. Das sich bildende Cl_2O wird in dest. Wasser aufgefangen und wie in Versuch I. untersucht. *Spiegel* = $1\frac{1}{2}$ μ gr. As_2O_3 .

Das Ende der Zerstörung kann man nur durch Titration bestimmen. Man setzt zu einer Probe n/10 Salzsäure zu und titriert mit n/10 Natronlauge zurück, nachdem das aufgelöste Chlor durch einen Luftstrom weggesaugt wurde. Die Zerstörung ist zu Ende wenn die zum Zurücktitrieren verwendete Natronlauge die zugesetzte Menge Salzsäure nicht übersteigt. Anders als durch Titration kann man die Endreaktion nicht erkennen; denn dieser Moment ist durch keine sichtbare Reaktion gekennzeichnet. Theoretisch sollte man diesen Punkt daran erkennen, dass vom Momente an, in welchem der letzte Rest Salzsäure zerstört wurde, jede Gasentwicklung im Zerstörungsgefäß aufhören soll, denn das überschüssige Chlormonoxyd wird sofort absorbiert. Der praktische Gang der Zersetzung ist aber ein anderer. Ich habe viele Versuche angestellt, um den Grund dieser Anomalie festzustellen.

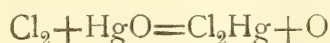
Dazu wurde an das Zerstörungsgläschen, welches die salzsaure

Lösung enthält, ein zweites mit destilliertem Wasser angeschaltet und nun wurden die Gasblasen in den 2 Gläschen verglichen. Theoretisch soll während des Chloreinleitens durch das zweite Gläschen eben so viel Gas gehen, als durch das erste, in der Voraussetzung, dass die Umsetzung momentan sei.

Am Ende der Operation soll durch das zweite Gläschen kein Gas mehr gehen.

Es geht aber doch Gas durch und dies kann auf zwei Gründen beruhen.

1. Das Chlormonoxydgas ist nicht rein. Selbst wenn man das Gas in Wasser einleitet, wird nicht alles absorbiert. Das unabsorbierte Gas besteht grösstenteils aus unverändertem Chlor, dem etwas Sauerstoff beigemengt sein kann, gebildet durch



und Luft.

2. Die Reaktion ist nicht momentan. Gegen Ende der Zerstörung tritt meistens aber nicht immer ein starkes Perlen der ganzen Zerstörungsflüssigkeit ein, was auf allmähliches zersetzen eines gebildeten Zwischenproduktes deutet. Oefter, besonders wenn die Operation im kalten Zimmer vorgenommen wurde, war auch eine Ausscheidung weisser, salmiakartiger Kristalle zu bemerken, die sich schnell vermehrten, wenn mit dem Clormonoxyd einleiten fortgefahren wurde. Die Flüssigkeit über der Kristallmasse perlte auch stark. In Eis gekühlt waren die Kristalle sehr beständig, in warmes Wasser gestellt, zersetzten sich allmählich unter Chlorentwicklung. Dieser Körper ist begreiflich nichts anderes als Chlorhydrat $\text{Cl} + 8\text{H}_2\text{O}$. Seine Bildung bei Zimmertemperatur aus ClOH und ClH deutet offenbar darauf hin, dass die Substanz nicht als eigentlicher Chlorhydrat, sondern als eine molekulare Verbindung von unterchloriger Säure und Salzsäure aufzufassen ist, d. h. sie spricht zu Gunsten der Auffassung, die schon von C. Göpner (Ber. 8.287) vertreten worden ist. Es ist also die allmähliche Zersetzung des Chlorhydrates, die das Perlen bewirkt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt nicht nur von der Temperatur und den Concentrationsverhältnissen ab, sondern auch von uncontrollirbaren Nebenumständen. Es gelang nicht, durch mässiges Erwärmen die Reaction derart zu beschleunigen,

dass die Zersetzung des gebildeten Chlorhydrates mit der Zerstörung der Salzsäure auch nur annähernd zusammenfiel.

Es blieb desshalb nichts anderes übrig als folgendermassen zu verfahren: Man verwendet diejenige Menge Quecksilberoxyd, die nach den weiter oben mitgetheilten Erfahrungen nötig ist, um die zur Zerstörung der vorhandenen Salzsäure erforderliche Menge Chlormonoxyd zu erzeugen, nämlich etwa 25 g. Quecksilberoxyd auf 100 milliaeq. ClH (und natürlich die entsprechenden Mengen Salzsäure und Kaliumpermanganat). Nach beendigter Chlorentwicklung überzeugt man sich durch eine Titration von der stattgehabten Zerstörung der Salzsäure. Sollte die Zerstörung nicht vollständig sein, so fügt man am besten die noch fehlende unterchlorige Säure in Form von ca. doppelt normaler wässriger Lösung hinzu, von der man zweckmässig eine kleine Menge vorrätig hält.

Ein nicht zu grosser Ueberschuss von unterchloriger Säure bietet keinen Nachtheil. Ein grösserer (etwa über 20 milliaequivalent ClOH betragender) Ueberschuss, der übrigens bei obigen Verfahren sich kaum einstellen dürfte, wäre ewentuell durch Zusatz von etwas weniger als der aequivalenten Menge Salzsäure zu entfernen.

Ist die Lösung so weit vorbereitet, so setzt man 10 ccm. 15 % iger Schwefelsäure zu, dampft am Wasserbade ein und erwärmt am Asbestring bis zum beginnenden Rauchen. Nach dem Erkalten verdünnt man so, dass die Lösung wieder ungefähr 15 % Schwefelsäure enthält, und bringt in den Marsh-Apparat.

Chlormonoxyd, gasförmig oder kondensiert, ist bekanntlich sehr explosiv. Es explodirt namentlich leicht in Berührung mit organischen Substanzen.

Wen wie eben beschrieben operiert wird, ist indess eine Explosionsgefahr völlig ausgeschlossen. Dagegen würde fast unfälbar Explosion eintreten, wenn *während* der Entwicklung des Chlormonoxyds das zu seiner Aufnahme bestimmte Zerstörungsgefäss abgenommen würde, da alsdann das Gaz mit dem das Gefäss und das Quecksilberoxydrohr verbindenden Kautschukschlauch in Berührung käme. Bei einer unter solchen Umständen stattgehabten Verpuffung wurde ein grosser Theil des Quecksilbers aus dem Rohr herausgeschleudert; weiterer Schaden wurde aber nicht angerichtet.

II KAPITEL

Der Marshapparat

Zu den Arsenbestimmungen wurde der Marshapparat wie ihn Skizze 3 zeigt, verwendet. Es ist im Prinzip derselbe, wie ihn Lockemann, Hefti und andere anwenden. Am Prinzip des Verfahrens wurde gar nichts geändert. Die Operation zerfällt wie bekannt in drei Theile :

- 1) Ueberführung der Arsensauerstoffverbindung ($\text{As O}_4 \text{ H}_3$) in Arsenwasserstoff durch nascierenden Wasserstoff, welcher wie üblich aus verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelt wurde ;
- 2) Trocknen des Arsenwasserstoffhaltenden Wasserstoffs ;
- 3) Zerlegen des Arsenwasserstoffs durch Glühen.

Jedoch wurde, wie schon in der Einleitung bemerkt, eine Aenderung insofern getroffen, als darauf hingearbeitet wurde, möglichst kleine Abmessungen zu schaffen. Diese sind ermöglicht in erster Linie dadurch, dass die auf Arsen zu prüfende Substanz eben überhaupt nichts anderes darstellt, als nur die in den Apparat einzuführende Arsensäure.

In zweiter Linie verdrängen wir die Luft aus dem Entwicklungsgefäss, nach dem Vorgang mehrerer Autoren durch Wasserstoff, der in einem ähnlichen, dem ersten vorgeschalteten Gefäss, von etwas grosseren Dimensionen, entwickelt wird. Diese vorgängige Wasserstoffentwicklung erlaubt zugleich die Prüfung der Reagentien. Die beiden Fläschchen fassen ca. 30 und 50 ccm. Es liegt auf der Hand, dass durch den geringeren Reagenzienverbrauch eine grössere Sicherheit des Arsenausschlusses aus den Reagenzien erzielt wird.

Die Vorteile, den Wasserstoff aus Schwefelsäure und Zink darzustellen gegenüber der Anwendung anderer Säuren und Metalle sind so bekannt dass darüber nichts mehr gesagt werden muss. Ebenso selbstverständlich ist, dass man aus dem Apparat die Luft durch Wasserstoff verdrängt, welcher auf dieselbe Weise erzeugt wurde, wie der Wasserstoff, welchen man zur Reduktion des Ar-

sens benutzt. Diese gewöhnlich angewandte Methode bietet auch den Vortheil dass die zur Verwenlung kommenden Substanzen in dem einen und dem anderen Fall dieselben sind und keine besondere Untersuchung auf Arsenreinheit erfordern.

Die Schwefelsäure wurde bei unseren Arbeiten 15 % ige angewandt, das ist auch nach Lockemann die richtigste Konzentration. Es kommen davon in die beiden Entwicklungsgefässe ca. 30, resp. 20 ccm. Die dazu in Porzellanflaschen aufbewahrte reine konzentrierte Schwefelsäure des Handels und in diesen Mengen geprüft, gab keine Spur von Arsen.

Das Kahlbaumsche Arsenfreie Stangen-zink wurde zu Drehspänen verarbeitet, wobei es in ganz dünnen Spiralen sehr bequem zu brauchen war. Davon war nicht mehr als 2 resp. 3 gr. in jedes Entwicklungsgefäss nötig. In diesen kleinen Menge war absolut kein Arsen nachzuweisen.

Die Reaganzien müssen ein für allemal geprüft werden. Das Zink soll so verschlossen werden, dass kein Staub oder andere Verunreinigungen hineinkommen, und die Schwefelsäure, besonders die verdünnte, soll, wie schon gesagt, in Porzellanflaschen aufbewahrt werden, weil sie aus Glasgefässen Arsen auflösen könnte.

Aktivieren von Zink. Das so reine Zink reagiert sehr träge und muss durch Zusatz eines anderen Metalls aktiviert werden. Das aktivierende Metall ist aber sehr sorgfältig zu wählen, denn die meisten bewirken mehr oder namhafte Arsenverluste, die vermuthlich auf die Bildung unflüchtiger Arsenwasserstoffverbindungen zurückzuführen sind. A. Chapman und A. D. Law machten darüber eine grosse Reihe von Versuchen und stellten eine Skala auf, in der die Metalle nach ihrer Fähigkeit, das Arsen zurückzuhalten, figurieren. Merkwürdigerweise steht dabei das Kupfer zwischen den stark zurückhaltenden Metallen.

Diese Behauptung bildet aber einen starken Widerspruch zu meinen Versuchen, welche vollständig den von Lockemann und Hefti gemachten Erfahrungen entsprechen und welche das Kupfer als ein ganz vortieffliches Activierungsmittel zeigen.

Als solche kommen überhaupt in Betracht nur Platin und Kupfer. Dabei ist aber der Umstand zu berücksichtigen, dass jedes aktivierende Mittel, so ideal es auch sei, wenn es in Form von

Metallösung mit der Arsenlösung zusammentrifft, das Arsen zurückhält.

Bei meinen Versuchen über die Zweckmässigkeit des Platins als Aktivierungsmittel, verwendete ich dieses Metall in Form Platinchlorwasserstoffsäurelösungen.

Ich verfuhr in der Weise, dass ich zu einem Versuche abgewogene Zink in dem Entwicklungsgefäss mit destilliertem Wasser übergoss und dazu unter Umrühren einige Tropfen 0,5 % iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung hineinbrachte. Nach 10 Minuten goss ich die Lösung ab und spülte sorgfältig mit destilliertem Wasser nach. Die Resultate, die ich damit erhielt, waren von den von Hefti und Lockemann ziemlich verschieden. Hefti erhielt mit 5/1000 mgr. Arsensäurelösung einen kaum mehr sichtbaren Spiegel. Bei so grossen Mengen Arsen waren meine Resultate gleich, ob ich Platin oder Kupfer zum Aktivieren brauchte. Erst von 3/1000 mgr. an bemerkte ich einen Unterschied, innerhalb dieser Grenzen war aber ein ganz auffallendes Schwanken in der Grösse der Spiegel zu beobachten was mich auch bewog, ein anderes Aktivierungsmittel zu suchen. Oft erhielt ich mit $\frac{1}{1000}$ mgr. einen sehr schönen Spiegel, manchesmal war aber ein Ring welcher derselben Menge Arsen entsprechen sollte, kaum mehr zu sehen. Das Platinchlorid kann also einen Teil des Arsens zurückhalten sei es dass es, wie Bernstein annimmt, dasselbe in festen Arsenwasserstoff verwandelt, oder wie Thiele behauptet, es als eine Verbindung von Arsen und Platin festhält und dieser Vorgang wird durch ganz unbedeutende, dem Experimentator völlig entgehende Umstände beeinflusst. In gewissen Grenzen ist diese zurückgehaltene Menge Arsen konstant, denn von 3—5/1000 mgr. an ist kein Schwanken mehr zu beobachten und die Spiegel entsprechen vollkommen, den mit verkupferten Zink erhaltenen.

Dass von Lockemann und Hefti so empfohlene Kupfer scheint bis jetzt allen Forderungen zu genügen. Lockemann braucht es als Kupfersulfat welches durch mehrmaliges Umkristallisieren ganz arsenfrei erhalten werden kann. Er lässt Stangen-zink zu groben Stücken schneiden, verkupfert das ganze Zink auf einmal und nimmt dann zu jedem Versuch 4—5 Stücke davon, welche 7—10 gr. Zink entsprechen. Da aber die Oberfläche dieses Zinks klein

ist, so nimmt die Reaktion, die anfangs ziemlich stark ist, ab, sobald das Kupfer vom Zink abgelöst ist. Um das zu vermeiden, wendet Hefti eine Legierung von Zink mit Kupfer an, was einen ganz regelmässigen Wasserstoffstrom liefert.

Da bei meinem Verfahren durch die Verarbeitung des Zinks zu Drähspänen, dieses eine sehr grosse Oberfläche gewonnen hatte, und dadurch der bisherige Nachteil der Lockemannschen verkupferungs Methode beseitigt war, zog ich diese Methode, welche auch die grössere Sicherheit gegen ein Arsen Einbringen bietet, der von Hefti empfohlen vor. Auf diese Weise präpariertes Zink liefert während der ganzen Reaktionsdauer einen guten, gleichmässigen Wasserstoffstrom.

Auch fand ich zweckmässiger, jedesmal die zu einer Operation nötige Zinkmenge zu verkupfern und operierte dabei mit einer 5 % iger Kupfersulfatlösung.

In jedes Entwicklungsgefäss brachte ich 3 resp. 2 gr. Zink, goss darüber Wasser und pipetierte dann in das erste Wasserstoffentwicklungsgefäss 4 ccm. in das zweite, wo die Arsenlösung reduziert werden soll, $\frac{1}{2}$ ccm. der 5 % igen Kupfersulfatlösung. Nach einer Minute wurde das Wasser abgegossen und sorgfältig das Zink zweimal nachgespült. Ich muss extra betonen, das die geringste Spur der Kupfersulfatlösung das Arsen zurückhält.

Da das Arsen selbst stark aktivierend auf das Auflösen von Zink wirkt, so soll man bei Mengen von 3/100 mgr. an weniger als $\frac{1}{2}$ ccm. Kupfersulfatlösung nehmen, um nicht einen zu raschen Wasserstoffstrom zu erhalten. In Gegenteil kann man bis zu einem ccm Lösung gehen, wenn es voraus bekannt ist, das die Arsenlösung unter 3/1000 mgr. Arsen enthält. Je langsamer der Wasserstoffstrom ist, um so konzentrierter wird der Spiegel, folglich leichter zu vergleichen.

Als *Trockenmittel* benutzte ich kristallisiertes Chlorkalcium und behielt die Form des Lockemannschen Chlorcalciumsröhrchens bei. Lange Zeit arbeitete ich mit geschmolzenem Chlorcalcium und erhielt stets gute Resultate. Ich blieb schliesslich beim kristallisierten Salz, nur weil Lockermann und Hefti es so sehr empfehlen, ich merkte aber in den Resultaten keinen Unterschied. Man hat anfangs einen instinctiven Widerwillen, mit diesem so leicht zer-

fliesslichen Salz zu arbeiten : wenn man aber Sorge hat, das Chlorcalciumröhrchen nach jeder Operation in einem Exsikkator aufzubewahren, so geht es ganz glatt. Meine Röhrchen waren wie die von Lockemann, 10 cm lang.

Die Zersetzungsröhrchen müssen mit grosser Sorgfalt ausgesucht werden. Diese sollen aus schwer schmelzbarem Glas sein, 1 mm. Wandstärke und ein Lumen von 4 mm haben. Hefti scheint (nach der Abbildung zu schliessen) Röhrchen mit angeschmolzenem Kapillarrohr zu verwenden. Ich fand aber, die ausgezogenen viel besser. Die angeschmolzenen haben eine zu dicke Wandung im Verhältnis zum Lumen und das führt erstens zu optischen Täuschungen, bei der Abschätzung des Spiegels und ausserdem scheint die Bildung der Spiegel beeinträchtigt zu werden ; dann ist der Diameter bei weitem nicht bei allen Röhrchen gleich. Ausserdem ist der innere Diameter nicht gleich in einer Röhrenlänge. Oft ist der Durchschnitt nicht kreisrund und der Spiegel scheint verschieden, wenn man die Röhre dreht.

Wenn man ein gutes Glas bekommt, so ist es nach einiger Uebung nicht schwer, es so ausziehen, um gleich weite Kapillaren zu bekommen. Die Kapillaren sollen nicht weniger als 1 $\frac{1}{2}$ mm im Diameter haben, sonst geht ein Teil des Arsens verloren. Lockemann und Hefti wenden doppelt ausgezogene Kapillaren an, aber zu verschiedenen Zwecken. Lockemann benutzt die erste Kapillare um sich der Reagenzien zu versichern, Hefti um sich zu versichern, ob alles Arsen sich in der ersten Kapillare abgesetzt hat. Beide könnten recht haben, ich finde aber, dass es eine ganz unnötige Komplikation ist, es ist sehr unbequem damit zu arbeiten und die Röhren brechen sehr leicht ab. Lockemann und Hefti reinigen die Röhrchen vor dem Gebrauch mit rauchender Salpetersäure, destilliertem Wasser, Alkohol und Aether. Ich reinigte die meinigen öfters nur dadurch, dass ich vor dem Ausziehen einen Filtrierpapierbausch durchstiess und dann das Röhrchen ausglühte. Dieses Reinigen erwies sich als absolut genügend.

Das Erwärmen der Reduktionsröhrchen wird mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Flachbrenner vorgenommen bis zum schwachen Rotglühen. Die Röhre wird auf 5—6 cm Länge erwärmt.

Um scharf abgegrenzte Spiegel zu erhalten, habe ich immer die Kapillare gekühlt, was keine Neueinführung ist. Lockemann und Hefti kühlten auch durch einen feuchten Filtrierpapierstreifen, aber nur bei sehr geringem Arsengehalt. Dagegen fand ich die Kühlung sehr nötig, auch bei grossen Arsenmengen. Zur Kühlung benutzte ich einen an einen Kapillarheber gebundenen Faden, der um den Ort, wo sich das Arsen absetzen soll, mehrere male umgewickelt war. Der Heber tauchte in eine Schale mit kaltem Wasser, welches ziemlich rasch durch den Heber auf den Faden tropft. Es ist zu beachten, dass die Stellung, welche die Flamme zum Kühlungsfaden einnimmt, nicht von geringem Einfluss auf die Qualität der gebildeten Spiegel ist, diese Stellung muss durch einiges Ausprobieren gefunden werden. Der äusserste Rand der Flamme soll dem Faden so nahe wie möglich stehen.

Der Spiegel bildet sich, wenn die Flamme richtig gestellt ist, direkt unter dem Faden.

Dauer der Analysen. Bei den alten Arsenchemikern dauerte eine Analyse stundenlang, was auch verständlich war bei den grossen Apparaten, die so viel Zink erforderten; aber auch Lockemann, dessen Apparat 50—150 ccm Inhalt hat, lässt eine Operation mehrere Stunden dauern. Eine halbe Stunde bis $\frac{3}{4}$ Stunde wird bei ihm die Wasserstoffentwicklung zur Füllung des Apparates fortgesetzt, dann zündet er am Reduktionsrohr die Flamme an, und lässt 1—2 Stunden gehen, um die Reagenzien zu prüfen und ebenso lang geht der eigentliche Versuch. Stryzowsky mit seinem kleinen, aber unnötig komplizierten Apparat, geht 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang, Hefti eine Stunde. Meine Versuche dauerten kaum länger als eine halbe Stunde.

Ich stellte viele Versuche an, um die nötige Reaktionsdauer zu bestimmen und diese ergaben mir, dass 20 Minuten genügen. Zu diesen Versuchen benutzte ich doppelt ausgezogene Röhrchen, wie sie Lockemann und Hefti immer brauchen und stellte unter jede Kapillare einen Brenner. Ich erwärmte erst eine bestimmte Zeit die erste Kapillare, dann zündete ich die Flamme bei der zweiten Kapillare an und löschte die Flamme bei der ersten aus. Wenn bei der ersten Kapillare nicht genügend lange erwärmt war, so setzt sich in der zweiten das restierende Arsen ab.

Durch Verlängerung der Erwärmungszeit bei der ersten Kapillare brachte ich heraus, dass 20 Minuten nötig aber auch vollständig genügend waren, um alles Arsen abzuscheiden. Wenn man nach dieser Zeit bei der zweiten Kapillare noch erwärmte, so war dort der Spiegel stets = 0.

Es schiene natürlich, anzunehmen, dass eine Lösung, welche mehr Arsen enthält, länger braucht, bis alles abgeschieden ist. Merkwürdigerweise ist es aber nicht der Fall und es ist sogar zu empfehlen, bei Mengen Arsen, die kleiner als $1/100$ mgr. sind, länger als 20 Minuten zu erwärmen. Es scheint, wenn man von vornherein eine kleine Menge Arsen einbringt, als ob dieses einen gewissen Widerstand zu überwindern hätte, bevor es als Arsenwasserstoff flüchtig wird und ein kleiner Teil davon wird immer fester zurückgehalten.

Schon Lockemann hat sich die Frage gestellt, ob auch alles Arsen reduziert wird und sich als Spiegel absetzt. Ich habe mich überzeugt, dass dies nicht der Fall sei, sondern ein sehr kleiner, aber anscheinend konstanter Teil verloren geht, der entweder als fester Arsenwasserstoff im Reduktionsgefäße zurück bleibt, oder in irgend einer Form unaufgehalten durch das Röhrchen geht. Wenn man kleine Spiegel unter sich vergleicht, so bemerkt man, dass ihre Grössen nicht im Verhältnis der angewendeten Arsenmengen stehen, $1/2 \mu$ gr. ist kleiner, als die Hälfte von 1μ gr., $1/4 \mu$ gr. viel kleiner als die Hälfte von $1/2 \mu$ gr. Zu der zweiten Annahme kam ich durch einige merkwürdige Beobachtungen.

In einigen äusserst seltenen Fällen beobachtete ich bei einem ganz normalen Analysengang, bei mässigen Wasserstoffstrom und guter Kühlung der Kapillare, dass ausser dem Hauptring der an seiner Normalgrösse dadurch nichts einbüsste, sich gegen Ende der Kapillare noch ein zweiter Arsenring bildete. Manchesmal war es ein ganz dünnes, scharf abgegrenztes Ringelchen oder dann ein ganz schwacher Anflug auf einige mm lang verbreitet. Dieser Ring oder Anflug, hatte eine eigentümliche graue Farbe, die von der des Hauptringes verschieden war.

Auf welche zufällige Bedingungsänderung die Abscheidung dieser in anderen Fällen zweifellos verloren gegangenen Arsenmengen beruht, konnte nicht ermittelt werden.

Verschiedene Arsen-Modifikationen. Vergleicht man mehrere Arsenspiegel untereinander, so merkt man dass deren Aussehen ziemlich verschieden ist, und dieser Unterschied, welcher nicht nur in der Farbe sondern auch in der Struktur der Spiegel liegt, ist bedeutend genug um auf die Existenz mehrer Arsenmodifikationen zurückgeführt zu werden. Die Nuancen welche die verschiedenen Arsenspiegel annehmen sind ziemlich zahlreich. mit voller Sicherhei kann man ober folgende drei Modifikationen behaupten:

1. Eine zwischen schwarz und grau schwankende, stark metallische glänzende, kristalisiert aussehende Modifikation.

In dieser Form treten die Spiegel am meisten auf und man könnte sie als die stabilere bezeichnen. In diesem Zustande erscheint das Arsen viel kompakter als sonst. Vergleicht man zwei gleich grosse Spiegel, d. h. solche welche aus gleichen Mengen Arsen gebildet wurden, so scheint — wenn die Spiegel nicht derselben Modifikation angehören — der aus grauen Arsen bestehende Spiegel grösser. Aus diesem Grunde ist es dringend zu empfehlen bei einer Normalskala mehrere Spiegelexemplare von jeder Grösse zu haben.

2. Sehr häufig tritt eine rehbraune amorph aussehende Modifikation auf. Nach Retgers soll diese aus festem Arsenwasserstoff bestehen, während der schwarz-graue Niederschlag vermutlich reguläres Arsen darstellt.

3. Die dritte Modifikation besteht aus einem stark metallisch glänzenden fast goldgelben Ring welcher gegen sein Ende in's braune überzugehen scheint. In dieser Form tritt das Arsen am seltensten auf.

Von welchen Faktoren die Bildung der einen oder der anderen Modifikation beruht, konnte nicht festgestellt werden. Jedoch glaubte ich zu bemerken dass die schwarze, stark metallisch glänzende Modifikation meistens bei einem stärkeren Wasserstoffstrom eintritt. Der goldgelbe Spiegel erscheint wenn der Niederschlag sich zwischen der Flamme und dem Kühlfaden bildet.

Aufbewahrung der Arsenspiegel. In der feinen Verteilung, in der das Arsen in den Spiegeln auftritt, ist es unbeständig und wird leicht oxydiert. Um dies zu vermeiden, schmilzt man die mit Wasserstoff gefüllten Röhrchen zu und bewahrt sie im Dunkeln

auf. Die Resultate waren unbefriedigend, ebenso die bei Anwendung von Kohlensäure, anstatt Wasserstoff. Panzer empfiehlt die Röhrchen mit etwas Phosphorpentoxyd einzuschmelzen. Wenn man die nach Panzer zugeschmolzenen Röhrchen dann sorgfältig im Dunkeln aufbewahrt, so sind die Resultate bedeutend besser, aber auch dieses System ist für kleine Spiegel nicht befriedigend.

Spiegel von $\frac{1}{2}$ /1000 mgr. an verblassen nach kurzer Zeit, je kleiner, um so rascher, und ganz minimale verschwinden sogar nach 1—2 Monate. Ueber $1/1000$ mgr. aber bestehen die Spiegel unverändert.

Normalskala. Um die Spiegel zu bestimmen, bedient man sich der einzigen Methode von praktischer Bedeutung: der Vergleichsmethode.

Man stellt Spiegel mit Lösungen bekannten Arsensgehaltes dar und bestimmt die Grösse der aus den zu untersuchenden Substanzen gewonnenen durch Vergleiche mit diesen. Für diese Skala machte ich Arsensäurelösungen auf Arsentrioxyd berechnet. Ich löste 0,1 gr. As_2O_3 Arsentrioxyd in 100 ccm Wasser, oxydierte mit 2—3 Tropfen Salpetersäure, dampfte mehreremale am Wasserbade ein, um die Salpetersäure wegzutreiben und brachte dann auf 100 ccm. Aus dieser Lösung stellte ich dann andere verdünntere von verschiedenen Konzentrationen, dar; damit wurde die Normalskala gemacht. Wenn ein grosser Arsenspiegel erzeugt werden soll, muss man, wie schon gesagt, das Zink im Reduktionsgefäss sehr wenig activieren, weil das Arsen selbst ein starker Katalysator ist. Vorsichtshalber soll das Reduktionsgefäss in einen mit kaltem Wasser gefüllten Becher gestellt werden um wenn nötig, die Reaction zu verlangsamen. Ist der Wasserstoffstrom zu rasch, so büsst der Spiegel an Schärfe ein. Ausserdem besteht die Gefahr, dass ein Teil unzersetzt durch die Kapillare geht. Die Schwefelsäure wird in solchen Fällen zu Schwefelwasserstoff reduziert und es bildet sich in der Kapillare ein Schwefelanflug, der den Arsenspiegel begreiflicherweise stört. Bei kleinen Spiegeln von $3/1000$ mgr. an ist diese Kühlung des Reduktionsgefässes nicht mehr nötig.

Spiegel, die grösser als $1/100$ mgr. sind, können nicht mehr sicher geschätzt werden. Daher empfiehlt es sich, wenn in einer

Lösung mehr als $1/100$ mgr. Arsen enthalten ist, nur einen bestimmten Teil dieser Lösung zu analysieren.

Lockemann und Hefti behaupten, für ihre Skala auch deutliche Spiegel mit $1/10 \mu$ gr. As_2O_3 erhalten zu haben. Ich kann nicht dasselbe behaupten. Mit $2/10 \mu$ gr. erhielt ich noch sichtbare Spiegel, aber $1/10 \mu$ gr. konnte nicht mehrsicher beobachtet werden.

Diese Grösse, $2/10 \mu$ gr. bezeichnen wir als Genauigkeitsgrenze unseren Marshapparates.

Analysengang. Die Entwicklungs- und Reduktionsgefässe werden sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgewaschen und in jedes $1\frac{1}{2}$ —2 gr. Zink hineingegeben — in das erste etwas mehr — dann das Zink mit destilliertem Wasser übergossen, und in das Wasserstoffentwicklungsgefäss 3—4 ccm. einer Kupfersulfatlösung von $5\frac{0}{100}$, in das Reduktionsgefäss 0,5 ccm. derselben Lösung hineinpipetiert, nach einer Minute das Wasser abgegossen und zweimal mit destilliertem Wasser ausgespült. Dann wird der Apparat wie in der Skizze montiert. Man öffnet den Hahn des Reduktionsgefässes so, dass es mit dem Entwicklungsgefässe in Verbindung ist und lässt die Schwefelsäure in das Entwicklungsgefäss hineinlaufen. Nach 8—10 Minuten ist die Luft ganz verdrängt; man zündet die Flamme vor der Kapillare an, gibt die zu untersuchende Lösung in den Trichter des Reduktionsgefässes hinein und dreht dessen Glashahn so, dass die Verbindung mit dem Entwicklungsgefäss verschlossen ist und die zu untersuchende schwefelsaure Lösung kann in das Reduktionsgefäss hineinfließen.

Man lasse die Flüssigkeit nie auf einmal einfließen, sondern um so langsamer, je mehr Arsen sie enthält.

Nach 1—2 Minuten fängt der Arsenspiegel schon an sichtbar zu werden, wenn viel Arsen vorhanden ist. Um alles Arsen abzuscheiden, muss man den Versuch zwanzig Minuten lang fortsetzen. Bei sehr kleinen Arsenmengen kann man vorsichtshalber 25 Minuten lang gehen. Jedes längere Erwärmen ist überflüssig.

III. KAPITEL

Einige Analysen physiologischer Körper

Mit den von A. Gauthier angestellten Untersuchungen tierischer Organe auf Arsengehalt gewinnt die Arsenfrage plötzlich an Interesse und es wird ihr der Weg in das Gebiet der physiologischen Chemie eröffnet.

Die Annahme dass dieses Element ein normaler Bestandteil des tierischen Organismus sei, wurde am Anfang sehr ernsthaft von verschiedenen Seiten angefochten. Hödlmoser, Ziemke und Cerny wiederholten die Versuche Gauthier's und alle gelangten zum selben negativen Resultat: Diese Chemiker fanden in allen von ihnen untersuchten Organen und auch aller organischen Körper minimale Mengen Arsen und zogen daraus den Schluss, dass dieses Arsen nur aus den ungenügend arsenfreien Reagenzien stammt.

Cerny behauptet (Z. f. physiolog. ch. 134, 408—416) folgendes »aus diesen Resultaten muss man schliessen, das minimale Spuren Arsen sowohl im tierischen Organismus als in der ganzen Natur verbreitet sind, diese Spuren können aber keine Rolle spielen...«

Gauthier (C. 134, 1396) hatte in keinem Organ weniger als 1/20.000.000 von dessen Gewicht am Arsen gefunden, ausser in der Haut und ihren Annexen, im Thyroïd, in den Knochen und im Gehirn.

Gauthiers Untersuchungen scheinen mehr Vertrauen als die der oben genannten Chemiker zu verdienen.

Bertrand wiederholte mit gereinigten Reagenzien Gauthiers Untersuchungen und stellte die Gegenwart dieses Elementes in normalen Organismus unzweifelhaft fest. Er sagt darüber:

»..... Les tissus kératiques son remarquablement riches en Arsenic, beaucoup plus même que les glandes Thyroïdes. 39 gr. de poils noirs p. ex. provenant de trois chiens, fournirent un bel anneau, de près d'un dixième de mgr. Arsenic, 50 gr. cornes de boeuf pulvérisées au laboratoire donnèrent même l'énorme proportion de $\frac{2}{10}$ mgr. d'Arsenic. La peau et même le foie fournirent aussi des traces. D'une manière générale, les tissus de la génisse étaient plus riches que les tissus correspondants du veau. Il semble qu'il y ait accumulation d'arsenic avec l'âge, car le cornes du boeuf

étaient à leur tour beaucoup plus riches que celles de la gémisse.
C. r. 134, 1434.

Nach seiner Annahme können die Vergleiche zwischen den Versuchen verschiedener Experimentatoren nur qualitativer Art sein, weil bei der Unvollkommenheit der existierenden Methoden das Arbeiten mit so minimalen Mengen eine grosse Uebung erfordert und jeder Experimentator die Methode auf seine Art variirt.

Die hier ausgearbeitete Methode kann, wie ich glaube, ihrer Einfachheit und Genauigkeit halber in jeder Hand gute Resultate geben. Die Genauigkeitsgrenze konnte bestimmt bis auf $\frac{1}{2}$ μ . gr. As_2O_3 festgestellt werden. Aus folgenden Versuchen kann man sich überzeugen, dass weder ein Arsenverlust noch ein Hineinkommen von Arsen zu befürchten ist. Die Reinheit der Reagenzien wurde schon früher dargetan.

Versuch I. 30 ccm. konzentrierter Schwefelsäure nach Zusatz von 1/1.000 gr. As_2O_3 mit 33 ccm. rauchender Salpetersäure im Quarzgefäss destilliert, die Schwefelsäure dann stark verdünnt und zweimal am Wasserbade eingedampft, dann auf der freien Flamme (Asbestring) bis zum Rauchen gebracht. Dann wird auf 15% Wassergehalt verdünnt und mit $\frac{1}{3}$ gr. mol. Kochsalz 1 gr. Bromkalium und 0,2 gr. Hydrazinsulfat destilliert, mit unterchloriger Säure zerstört, etc., und im Marsh geprüft. *Spiegel* = 1/1.000 mgr.

Derselbe Versuch wird wiederholt aber ohne Arsenzusatz. *Spiegel* = 0.

Dieser Versuch wurde noch so variirt, dass man $\frac{1}{2}$ μ . gr. As_2O_3 zusetzte und nach allen Operationen wurde das $\frac{1}{2}$ μ . gr. As_2O_3 ganz wiedergefunden. Diese Menge haben wir als Empfindlichkeitsgrenze unserer Methode angenommen.

Im folgenden seien einige Analysen von Leber, Haare, Nägel und Urin mitgeteilt.

Leber. 50 gr. frischer Kalbsleber wurden fein gehakt und mit 25 gr. rauchender Salpetersäure übergossen.

Es wurde nach Hefti zerstört, dann noch erwärmt bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, verdünnt stark mit Wasser und dampft am Wasserbade ein, dies zweimal, zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure. Dann wird noch auf freier Flamme bis zum beginnenden Rauchen erwärmt, lässt im Exsikkator erkalten, bestimmt das spezifische Gewicht und je nach Bedürfnis,

setzt noch Wasser zu oder dampft ein, damit die Säure 20⁰/₀ Wasser enthalten soll.

Meistens hat es aber nach dem Eindampfen diese Konzentration.

Nun lässt man es auf ein Gemisch von Kochsalz (1 gr. mol auf 6¹/₂ gr. mol H₂SO₄) 1 gr. Bromkalium und 0.2 gr. Hydrazinsulfat, tropfen, fängt das Destillat in Wasser auf, zerstört die Salzsäure mit unterchloriger Säure, dampft ein und bringt im Marsh'schen Apparat. *Spiegel* = 3.8 μ gr. As₂O₃.

Parallel zu diesem Versuch und aus derselben Leber wurde ein anderer gleicher Versuch gemacht, um zu sehen, ob während der Operation nicht evtl. Arsen verloren geht.

Zu 50 gr. Leber wurden 4/1000 mgr. As₂O₃ zugesetzt und genau wie im ersten Falle verfahren. *Spiegel* = 8 μ gr.

Menschenleber. Wurde genau wie die Kalbsleber behandelt 50 gr. Leber gaben einen *Spiegel* = 3 μ gr. As₂O₃.

Vergleich der Methoden: Lockemann, Hefti und unsere neue Methode.

Es wurden drei gleiche Portionen zu je 20 gr. Kalbsleber genommen und nach diesen drei verschiedenen Vorschriften behandelt.

Nach Lockemann. Der in verdünnter Schwefelsäure gelöste Niederschlag von Aluminiumhydroxyd wurde vor dem Einbringen im Marsh trotz Erwärmen nicht klar und im Marsh geprüft, war der *Spiegel* = 0.

Nach Hefti. Die in den Marsh zu bringenden Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt. *Spiegel* = ¹/₂ μ gr.

Nach unserer Methode war die Endflüssigkeit vollständig klar. *Spiegel* = 1 — ¹/₂ μ gr.

Haare. 10 gr. Haare wurden mit heissem Wasser und etwas Soda gekocht, dann mit Alkohol. Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und fein zerschnitten.

Man bringt sie in eine Schale und übergiesst erst vorsichtig mit verdünnter (sper. gew. 1,4), Salpetersäure dann giebt man die konzentrierte Schwefelsäure zu. Es wird dann weiter gearbeitet, wie es bei der Untersuchung mit Leber angegeben ist.

Spiegel aus 10 gr. Haare = ³/₄ μ gr. As₂O₃.

5 gr. Haare von einem Individuum der Arsen eingenommen hatte, gaben einen Spiegel = 8μ gr.

Nägel. 0.981 gr. Nägel wurden zuerst mit Alkohol und Aether gewaschen, dann mehrere Male mit Wasser und etwas Soda gekocht, zuletzt etwas Salzsäure zugesetzt, dann wieder mit Alkohol und Aether gewaschen. Den trockenen Nägeln wurde vorsichtig 10 ccm. rauchender Salpetersäure zugesetzt, welche alle Substanz zerstört. Sodann wird etwas erwärmt, 10 ccm. konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt und längere Zeit erwärmt, verdünnt und am Wasserbade zweimal eingedampft, dann mit $1/3$ gr. mol. Kochsalz destilliert etc., wie bei der Arbeit mit Leber und Haaren behandelt. *Spiegel* = 4μ gr.

Urin kann nicht wegen seines Kochsalzgehaltes mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört werden, sondern dies muss nach Babo und Fresenius mit Kaliumchlorat und Salzsäure geschehen.

500 cmm. Urin wurde nach Zusatz einer Messerspitze Bikarbonat in einer grossen Porzellanschale zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand wird in 35 ccm. 7-mal normaler Salzsäure (aus gereinigten, Kochsalz und Schwefelsäure) gelöst und nach Zusatz eines halben gr. Kaliumchlorat am Wasserbade erwärmt. Man giebt nach und nach noch 5 gr. Kaliumchlorat bis die Flüssigkeit von kirschrot in gelb übergeht. Dann wird von der ausgeschiedenen gelben Haut filtriert und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bis die Salzsäurelösung ungefähr 12 normal wird. Das Sättigen findet in einem gleichen Absorbtiionsapparat statt, wie er zur Salzsäuredestillation skizziert ist, nur sind für das Sättigen 4 Erlenmeyer hintereinander geschaltet. Je zwei Erlenmeyergläschen bilden zusammen einen Absortionsapparat. Wenn die zu sättigende Arsenhaltige Lösung, welche sich in den ersten zwei Absorbtiionsgläschen befindet, eine Konzentration erreicht hat, bei der sie zu rauchen beginnt, so reissen die entweichenden Dämpfe ein Teil des Arsens mit. Die Rolle des zweiten Absorbtiionsapparates ist, dieses Arsen zurückzuhalten. Von der gesättigten Lösung wird nach Zusatz von Bromkalium und Hydrazinsulfat $1/3$ abdestilliert und mit Salzsäure zerstört, eingedampft, etc. *Spiegel* = 0.

ANHANG

ANGEWENDETE REAGENZIEN

Zink. Zur Verwendung gelangte Stangen-zink, garantiert arsenfrei von Kahlbaum. 5 mm. Dasselbe zeigte bei der Untersuchung auf Arsenreinheit in den Mengen, welche zu einem Versuch in dem Apparat nötig waren, keinen Arsenspiegel. Es gelangte in Form von ganz feinen Drehspänen zur Anwendung.

Schwefelsäure. Zu Beginn unserer Arbeit verwendete ich eine Säure welche durch die Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin & Sodafabrik uns zur Verfügung gestellt wurde. Später erwies sich diese Vorsicht als überflüssig. Es genügte Kahlbaumsche chemisch reine konzentrierter Schwefelsäure vollkommen.

Kupfersulfat. Dass zum Activieren des Zinks bei der Wasserstoffentwicklung verwendete Kupfersulfat wurde durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt.

Kochsalz welches zur Anwendung gelangte, wurde nach Lockemann gereinigt durch Ausfällen des Arsens aus der wässrigen Kochsalzlösung durch Aluminiumsulfat und Ammoniak. Nach Umkristallisieren war das Salz vollständig arsenfrei.

Bromkalium. Es wurde das garantiert reine Kahlbaumsche Präparat angewendet.

Hydrazinsulfat. Wie Bromkalium.

Quecksilberoxyd. Es konnte die gewöhnliche Handelsware genommen werden, da ein arsenfreies Produkt nicht erforderlich ist.

Kaliumpermanganat. Zur Chlorentwicklung ebenso wie Quecksilberoxyd.

Salpetersäure. Zur Darstellung arsenfreier Salpetersäure wurde das chemisch reine Kahlbaumprodukt mit 10 % Schwefelsäure chemisch rein Kahlbaum versetzt und aus Quarzretorte in einen Quarzkolben destilliert.

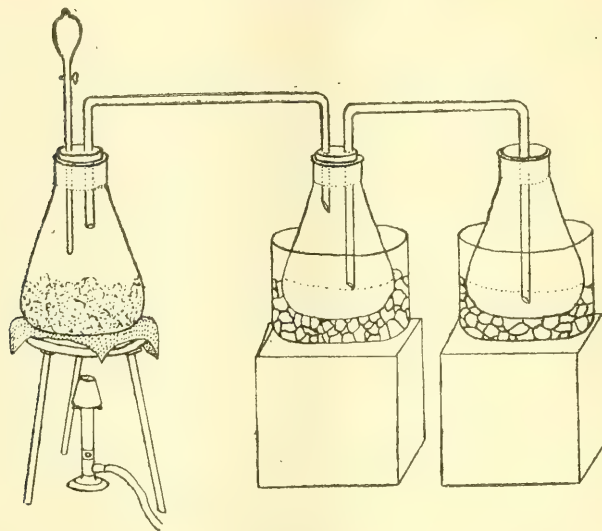


Fig. 1

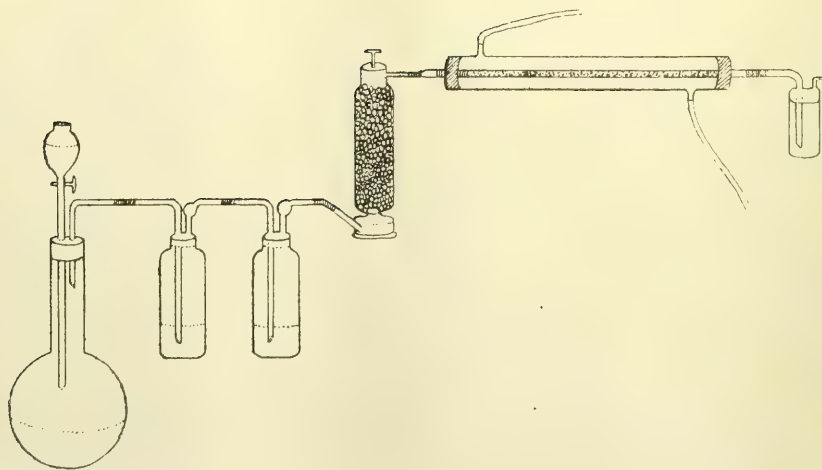


Fig. 2

FORMES PEU CONNUES ET NOUVELLES VARIÉTÉS DU GENRE *GEOCORIS*

PAR

A. L. MONTANDON

G. timidus Puton. Helouan. Egypte (Dr. G. Ferrante). Cette espèce très voisine des variétés foncées de *G. megacephalus* Rossi, Montand. (nec Fieb., Puton), qui ont aussi parfois des traces très visibles de villosité, surtout sur la tête et le pronotum, en diffère cependant par une taille un peu plus faible, par la ponctuation du pronotum aussi forte, paraissant un peu plus dense et plus étendue, et s'en sépare encore par sa membrane enfumée, plus courte, recouvrant tout juste l'extrémité de l'abdomen qu'elle ne dépasse pas ou très peu en arrière, et surtout par sa pilosité un peu plus dense, courte et un peu couchée en arrière, recouvrant presque toute la tête, le pronotum, l'écusson et une partie des cories. Chez les trois exemplaires d'Helouan, qui font l'objet de cette note, le sommet de l'écusson est étroitement jaune brunâtre; un seul des exemplaires a le pronotum entièrement noir, les cories largement noirâtres sur le disque, l'extrémité ainsi que la base largement roussâtres de même que le clavus et plus étroitement le long du bord externe. Chez les deux autres, les angles et le bord postérieur du pronotum sont très étroitement roussâtres, les cories plus largement claires ne sont rembrunies que sur l'angle interne derrière l'extrémité du clavus et sur leur bord postérieur.

Les types qui ont donné lieu à la description de l'auteur provenaient de Biskra et l'espèce a été signalée plus tard de Suez par Reuter, 1891; elle offre aussi des variations comme la plupart des *Geocoris*, mais elle ne saurait être confondue, comme je l'ai mentionné en 1906, avec *G. megacephalus*, Rossi, var : *puberulus* Montand., qui est de taille plus forte, avec l'extrémité de la membrane mieux développée, dépassant sensiblement l'abdomen et dont la tête presque entièrement noire n'est ornée que de trois petites taches rouges antérieurement. Elle se rapprocherait plutôt par la couleur de sa tête, rouge, rembrunie seulement sur la base,

et par la teinte le plus souvent rembrunie du disque et de la partie postérieure des cories à *G. megacephalus Rossi var: villosulus Montand. 1906*, mais chez ce dernier la membrane légèrement enfumée dépasse aussi un peu l'abdomen chez la plupart des exemplaires qui me sont passés sous les yeux jusqu'à présent et la pubescence est loin d'être aussi dense ni aussi étendue, limitée le plus souvent aux côtés de la tête et à l'angle antérieur du pronotum derrière les yeux.

Cette espèce se retrouve aussi dans le Sud-Africain, j'en ai vu un exemplaire ♂ de Pretoria, Transvaal, appartenant aux collections du Museum Nat. Hongrois à Budapest d'une variété à cories entièrement pâles et les angles latéraux postérieures du pronotum étroitement jaunes brunâtres.

G. arenarius Jak. var: albidus Jak 1874 = *Fedtschenkoi Reuter 1885*, et *var: lautus nov: var:* Cette forme *albidus* du Turkestan, Bouchara, Transcaspienne et de Russie méridionale a été citée aussi d'Egypte, environs de Suez, par Reuter, *Rev. d'Entom. Caen 1891 p. 137*, où elle avait été récoltée par Eug. Simon aux fontaines de Moïse. Bien que cette détermination ait été faite sur un exemplaire unique, il n'est guère admissible de supposer que l'éminent hemiptériste finlandais ait pu la confondre avec une des formes pâles du *G. megacephalus Rossi*, telle que la *var: desertus Montand.* qui lui ressemble certainement beaucoup mais qui est d'une forme plus trapue, à tête et pronotum plus élargis proportionnellement, même en supposant que la tache noire du pronotum ait pu s'y trouver très réduite au point de ne recouvrir que les cicatrices comme chez *G. albidus Jak. = Fedtschenkoi Reut.*

D'autre part cette citation de Reuter se trouverait confirmée par la découverte faite en Egypte, d'une autre variété de *G. arenarius Jak* assez voisine des *var: albidus Jak.* et *ictericus Montand.* mais différente de ces deux dernières par l'absence absolue de tache foncée sur le disque du pronotum, par l'écusson presque entièrement pâle sauf quelques points et petites taches noires sur l'extrême base, et dont presque toute la partie supérieure de la tête, du pronotum, de l'écusson et des cories est recouverte d'une fine et courte pubescence blonde peu visible mais cependant assez dense par places et que j'ai distinguée sous le nom de : *lautus nov.*

var. représentée malheureusement par un seul exemplaire récolté à Turah par M. Andres qui me l'a très obligeamment cédé pour ma collection. Sur cet exemplaire entièrement pâle on n'aperçoit que quelques rares points à peine noirâtres sur le disque du pronotum ; le deuxième article des antennes est noir ainsi que la base du troisième dont la plus grande partie est pâle comme le premier et le dernier articles. La ligne médiane longitudinale des trois quarts postérieurs de l'écusson est lisse, très faiblement carénée.

Ces caractères des antennes se retrouvent assez exactement chez *G. arenarius var : albidus. Jak.* et aussi *var : ictericus Montand.* ; mais chez ces deux variétés l'écusson est presque entièrement noir avec seulement le sommet blanchâtre. J'ai cependant reçu de M. Kiritschenko des exemplaires du Buchar méridional, Termez, dont l'un est parfaitement conforme à la *var : icterius Montand.* et deux autres sans tache brune sur le pronotum derrière les cicatrices, et dont la moitié basale seule de l'écusson est noire avec la moitié apicale pâle, ponctuée à peu près concolore ou avec les points étroitement noirâtres de chaque côté de la ligne médiane lisse, légèrement relevée en carène et avec quelques traces de pilosité sur la tête et sur le devant du pronotum derrière les yeux que je distingue sous le nom de : *falsatus nov. var.*, établissant un passage entre la *var : ictericus Montand. 1913*, et la *var : lautus Montand.* décrite précédemment dans ce même chapitre.

G. nigriceps Reut. 1891. et sa *var : Henoni Puton 1892.* Helopolis, Helouan, Pyramides de Gizeh. Parfois assez abondant en plein désert, sous les touffes basses d'une petite espèce de sedum à fleurs jaunâtres. Cette espèce est bien caractérisée par sa forme assez robuste, tenant le milieu entre celles des *G. megacephalus Rossi* un peu plus élargie et *G. scutellaris Puton*, un peu plus allongée ; par sa ponctuation fine, dense et très superficielle sur la tête, le pronotum, l'écusson et les cories ; par son deuxième article des antennes à soies quelque peu hérissées, légèrement obliques et à peu près aussi longues que l'épaisseur de l'article, mais sa coloration varie beaucoup, comme celle de la plupart des espèces du genre *Geocoris*.

Dans la forme typique, très bien décrite par son auteur ; la tête,

la partie antérieure du pronotum y compris les callosités ; et, le premier article des antennes sont noirâtres, ainsi que des taches sur la base de l'écusson ; mais, ces dernières surtout peuvent manquer très souvent, la partie antérieure du pronotum s'éclaircit également, la partie noire disparaissant peu à peu ; et, la tête elle-même, ne conserve parfois que quelques macules noires et peut devenir entièrement ochracée pâle comme tout le reste du corps ; et ces exemplaires presque entièrement pâles ne sont pas autre chose que *G. Henoni Puton*. décrit comme espèce distincte bien spéciale mais qui ne constitue en réalité qu'une simple variété de *G. nigriceps Reut.* car on trouve tous les passages entre les colorations extrêmes. Les fémurs sont parfois aussi plus ou moins noirâtres, et le dos de l'abdomen lui-même, signalé comme noir avec seulement le connexivum pâle dans la description de *G. Henoni Put.*, peut devenir aussi entièrement pâle, ainsi que je l'ai déjà signalé pour un exemplaire des Iles du Cap Vert du Musée Civique de Gênes, et un autre de l'Inde, Matheran, du Musée National Hongrois.

C'est donc une espèce assez répandue, dont l'aire géographique s'étend bien au delà des limites (environs de Suez) signalées par Reuter et Puton dans leurs descriptions respectives.

G. scutellaris Puton 1886. Il est intéressant de signaler la similitude frappante, presque absolue, qui existe dans le système de ponctuation et de coloration, et même dans la forme et les divers détails de structure, entre les variétés foncées de cette espèce africaine et certaines variétés claires des *Geocoris* du far West américain du groupe des *G. pallens Stål* et var : *solutus Montand.* On serait même, sans doute, assez embarrassé pour reconnaître la forme africaine sur un exemplaire foncé tel que *G. scutellaris Put. var umbrosus Montand. 1907*, de Tunisie, si par une erreur quelconque cet insecte portait une étiquette lui attribuant une provenance américaine. Ce cas s'est déjà rencontré, au moins pour d'autres insectes.

C'est exactement la même tête noire sur le vertex avec des taches blanchâtres de chaque côté près des yeux, sur la base et l'extrémité du tylus, sur les joues de chaque côté du tylus et tout le bord antérieur de la tête ; avec la même ponctuation, la même

forme des yeux bien couchés sur l'angle antérieur du pronotum ; les mêmes antennes ; le pronotum également fait dans les deux formes avec la même ponctuation assez dense et assez forte, concolore c'est-à-dire noirâtre sur les parties foncées, pâle sur les parties claires, sur un fond gris testacé, avec la région des cicatrices noirâtre, laissant libre et pâle le sommet un peu calleux des cicatrices ; avec deux bandes longitudinales noirâtres, une de chaque côté du milieu, diminuant d'intensité, parfois évanescences sur le milieu du disque, plus foncées et un peu élargies en arrivant sur le bord postérieur ; les mêmes cories pâles très finement et assez densément ponctuées sur presque toute leur surface, cette ponctuation plus forte vers le sommet de la corie ; avec la même membrane claire, semi-transparente, bien développée, dépassant un peu l'abdomen ; l'écusson seul peut fournir un caractère permettant de distinguer les specimens africains, généralement noirâtre, au moins sur l'extrême base avec les côtés plus ou moins clairs parsemés de points noirs vers leur milieu, cette teinte claire s'étend en arrière avec sa ponctuation souvent concolore jusque sur l'extrême sommet de l'écusson qui est aussi pâle et lisse ; chez quelques exemplaires où la ponctuation de la partie postérieure de l'écusson reste noirâtre, la ligne longitudinale médiane en est privée et forme même comme une légère carène lisse qui n'est bien appréciable du reste que vers le sommet toujours blanc même chez les exemplaires plus foncés ; tandis que dans la var : *solutus Montand.*, américaine, la partie noire médiane de l'écusson est toujours plus accentuée, mieux limitée de chaque côté et s'étend jusqu'à l'extrémité sur le sommet de l'écusson qui est toujours noir ou parfois à peine rembruni sur l'extrême sommet. Ce caractère, si futile qu'il paraisse, permet cependant, dans l'état actuel de nos connaissances, de conserver à ces deux formes les noms sous lesquels on les connaît aujourd'hui et qu'il sera toujours assez tôt de modifier au besoin, plus tard, lorsqu'on aura pu examiner de plus grandes séries d'individus africains.

Ces formes, africaine et américaine paraissent bien, en tous cas, avoir eu, dans leur passé, une commune origine qu'il serait bien intéressant de pouvoir établir et préciser. On y arrivera peut-être lorsqu'on connaîtra mieux ces insectes dont plusieurs ont toujours été confondus ou méconnus par la plupart des entomologistes.

G. scutellaris Puton a aussi été trouvé en Egypte, et j'en ai même vu des exemplaires du Sud-Africain, Namaqualand. Collections de M. le Prof. Distant. et la mienne.

G. pallens Stål. 1854.—Lorsque Stål a décrit *G. pallens*. (*O. V. A. F.* 1854 p. 236 et *Kön. Svensk. Freg. Eug. Rosa* 1869 p. 250) de Californie, il n'avait pas reconnu *G. bullatus* Say. 1831 puisqu'il place ensuite cette dernière espèce parmi les formes incertaines de son *Enumeratio Hemipt.* 1874 p. 136. Il est plus que probable que c'est même-là le seul motif qui a induit M. Uhler à réunir ces deux espèces en 1877, auxquelles il assimilait également, avec raison cette fois, *G. borealis* Dall. que M. Distant a vainement cherché à ressusciter et dont il donne une excellente représentation (*Biol. Cent. Amer. pl.* 18, fig. 17); cet insecte de forme un peu plus élargie que *G. pallens* Stål et à membrane ne dépassant pas l'abdomen est bien identique à *G. bullatus* Say.

Il y a évidemment parmi ces espèces une confusion assez difficile à débrouiller ; mais j'ai acquis la conviction de mon erreur lorsque j'ai publié ma première note sur ces *Geocoris* américains, *Bull. soc. Sc. Bucarest* 1908, en acceptant alors les synonymies proposées ou rejetées par les divers auteurs.

Les matériaux assez considérables qui me sont passés sous les yeux depuis cette époque et les comparaisons que j'ai pu faire sur de nombreux spécimens des provenances les plus diverses m'ont permis de reconnaître que si d'une part *G. borealis* Dall. ainsi que la très bonne figure donnée par M. Distant, (loc. cit.) se rapportent bien exactement à *G. bullatus* Say., originaire des mêmes régions orientales de l'Amérique du nord et qu'on a peut-être pu retrouver dans les parties montagneuses du Guatemala entre 2.500 et 3.000 m. d'altitude, comme ce serait le cas pour les exemplaires de cette contrée, mentionnés par M. Distant ; par contre je suis certain aujourd'hui que *G. pallens* Stål de Californie, ne peut pas être assimilé à *G. bullatus* Say.

Tous les exemplaires du far-west, Colorado, Texas, Californie Mexique, etc. qui me sont passés sous les yeux jusqu'à présent et que j'avais assimilés à *G. decoratus* Uhler et à la variété *G. solutus* Montand 1908, sont d'une forme un peu plus étroite et plus allongée que *G. bullatus* Say.; à membrane mieux développée

dépassant sensiblement l'abdomen ; à écusson plus allongé, et appartiennent évidemment à la forme occidentale décrite par Stål sous le nom de *G. pallens* en 1854, dont la forme typique doit avoir le pronotum grisâtre à ponctuation noire et une seule bande transversale noire sur les cicatrices, ces dernières marquées au milieu d'une petite tache transversale pâle ; l'écusson noir avec deux larges bandes longitudinales pâles ponctuées de noir, une de chaque côté ; les cories pâles avec une petite ligne brunâtre sur le bord postérieur vers le milieu de la suture avec la membrane ; cette dernière plus ou moins transparente, bien développée ; le dessous de l'abdomen pâle sur le disque et les côtés latéraux avec une assez large bande longitudinale foncée de chaque côté.

La var : *solutus* Montand. ne diffère pas d'une façon bien tranchée de cette forme décrite par Stål ; elle avait été primitivement établie sur les exemplaires les plus pâles où la bande noire transversale de la partie antérieure du pronotum est réduite à de simples liserés noirs très étroits autour des cicatrices assez largement pâles sur leur disque ; et, à abdomen entièrement pâle, parfois à peine rougeâtre ou même quelque peu noirâtre seulement sur la base ; souvent sans linéole noire appréciable au milieu du bord postérieur de la corie ; mais, on trouve tous les passages qui atténuent ou amplifient ces caractères.

Ces deux premières formes à abdomen pâle, en tout ou en partie, ont aussi le dessous du connexivum entièrement pâle ; et, chez certains exemplaires on aperçoit très bien deux petites taches nuageuses, une de chaque côté sur la base du pronotum ; ces deux petites taches nuageuses paraissent souvent prolongées en avant jusqu'aux cicatrices par la ponctuation noire dont la teinte foncée s'extravase plus ou moins jusqu'à former deux bandes longitudinales sur le disque du pronotum qui peuvent s'accentuer de plus en plus, s'élargir même au point de se réunir sur la partie médiane, ce qui fait paraître le pronotum presque entièrement noir, avec les angles postérieurs largement blanchâtres ponctués de noir à leur partie interne, une tache médiane un peu nuageuse au milieu du bord postérieur, une autre au milieu du bord antérieur et parfois encore une de chaque côté derrière les yeux, blanchâtres mais peu nettes, assez vagues et mal limitées le plus souvent, parfois très nettes, bien accentuées d'un blanc d'ivoire comme dit M.

Uhler. Chez ces exemplaires où la teinte noire envahit plus ou moins le disque du pronotum avec les cicatrices noires sans trace de tache pâle, la teinte noire envahit aussi peu à peu le dessous de l'abdomen, ne laissant parfois des taches pâles ou plus claires, rougeâtres, que sur le disque abdominal qui peut aussi devenir tout noir, et s'étend encore sur les angles antérieurs externes des segments du connexivum qui n'est pâle que sur le bord externe, la teinte pâle formant alors, sur chaque segment, un triangle un peu élargi en arrière sur le côté postérieur de chacun des segments. D'autre part, et suivant aussi la même progression, mais sans concordance bien fixe avec les modifications énumérées plus haut, les taches pâles des côtés de l'écusson s'atténuent peu à peu, le disque des cories se rembrunit parfois vaguement. Les exemplaires ou s'accusent ces derniers caractères en même temps que celui de l'abdomen noir correspondent au *G. decoratus* Uhler qui ne peut être considéré que comme une simple variété de *G. pallens* Stål.

M. Uhler dans sa description de *G. decoratus* dit: "*Pronotum... black,... the anterior edge and a small spot on its middle, the lateral margin, the humeral angles broadly and a large spot on the middle of the posterior margin ivory like and pale yellow; callosities transverse impunctate, highly polished and deep black. Scutellum black, the margins, particularly at tip, tinged with testaceous; hemelytra pale yellowish, punctate with brown, and with a brown cloud on the disk posteriorly and two brown streaks on the posterior margin; membrana short, white. Abdomen black very minutely punctate and pubescent*".

La disposition des taches blanches sur le pronotum ne correspondrait donc pas non plus exactement avec celles de *G. lividipennis* Stål, chez lequel les angles antérieurs sont noirs et toutes les taches bien limitées et ce dernier a en outre l'écusson entièrement noir ainsi que l'abdomen sauf parfois l'extrême bord externe du connexivum qui peut aussi rester étroitement pâle; avec les cories entièrement pâles sans taches avec le petit trait foncé du bord postérieur nul ou très faiblement indiqué, et dont M. Distant a donné une excellente représentation (*Biol. Cent. Amer. Tab. 17 fig. 27*) copiée sur le type même de Stål de la collection Signoret (K. K. Hofmuseum Wien); mais, même parmi ces derniers, la stabilité est loin d'être parfaite et sur des séries d'exemplaires

de même provenance on trouve des formes intermédiaires à écusson entièrement noir qui ont les taches du pronotum assez réduites, parfois nuageuses, avec la partie postérieure du disque du pronotum moins franchement noire, tournant au brunâtre. Je n'ai pas voulu donner de nouveaux noms à tous ces intermédiaires, je me contente de les étiqueter en indiquant les tendances de passage de l'une à l'autre forme, autrement on risquerait d'avoir une véritable profusion de sous-variétés sans importance, car il ne faut pas se faire d'illusions, ces variétés offrent tous les passages qui permettent de les réunir et on est parfois très embarrassé de rapporter certains exemplaires à l'un plutôt qu'à l'autre de ces extrêmes en coloration, mais tous assez semblables dans leurs divers détails de conformation.

Je n'ai jamais en sous les yeux un des exemplaires typiques qui ont servi à M. Uhler pour établir son *G. decoratus*, mais je ne crois pas me tromper en le plaçant ici aussi à titre de simple variété entre les *G. pallens* Stål et *G. lividipennis* Stål. Les exemplaires foncés de *G. pallens* Stål conservent encore fréquemment le bord antérieur du pronotum plus ou moins entièrement pâle, ponctué de noir ; parfois ce bord antérieur n'est plus taché de blanc qu'au milieu et de chaque côté près des yeux, ces taches pâles souvent très petites et presque toujours assez mal limitées ; la tache nuageuse brunâtre du disque des cories existe aussi parfois, toujours assez mal limitée, et ma collection possède un exemplaire ♀ de Durango, Mexique, se rapprochant assez de *G. decoratus* Uhler par son pronotum où le noir a pris beaucoup d'extension et où le disque de la corie est marqué d'une bande longitudinale noirâtre qui rappelle un peu en petit celle qui existe toujours mais beaucoup plus accentuée et mieux limitée chez *G. thoracicus* Fieb. Dist. dont M. Distant a aussi donné deux bonnes figures (*Biol. Cent. Amer. Pl. 18 fig. 15 et 16*) ; et chez cet exemplaire de ma collection que j'ai étiqueté : var : entre *pallens* Stål et *decoratus* Uhler, la membrane ne dépasse que très faiblement l'extrémité de l'abdomen, ce qui arrive assez fréquemment pour les ♀ où la membrane est bien rarement aussi développée que chez les ♂. Chez *G. thoracicus* Fieb. et ses variétés que je considère comme une bonne espèce, d'une forme plus trapue que *G. pallens* Stål, la membrane recouvre généralement tout juste l'ex-

trémité de l'abdomen chez les ♂ et pas complètement chez les ♀. Chez tous ces insectes l'abdomen pâle, ou pâle avec les bandes foncées de chaque côté, ou brun ou entièrement noir, est toujours mat, très densément et imperceptiblement ponctué avec une très courte et très fine pubescence qui peut aussi manquer en partie, probablement chez les exemplaires qui ne sont pas de première fraîcheur.

Il ne faut jamais oublier l'instabilité extraordinaire de ces caractères très superficiels, ce que M. Uhler signale très bien lui-même en établissant une différence entre les deux sexes des quelques specimens sur lesquels il a établi *G. decoratus*, où la teinte blanchâtre est beaucoup plus étendue chez le ♂ qui a la moitié postérieure du pronotum pâle et aussi les antennes blanchâtres, et chez lequel la membrane doit dépasser d'une façon assez sensible l'extrémité de l'abdomen, puisque l'auteur prend la précaution en donnant la dimension de l'insecte, de dire : „*Length to tip of venter 3-4 mil.*”

De telle sorte que le ♂ de *G. decoratus* Uhler correspond assez exactement aux exemplaires de *G. pallens* Stål qui auraient l'abdomen noir au lieu d'être pâle sur le milieu et sur les côtés comme chez le type de Stål et dont l'écusson presque entièrement noir serait seulement très étroitement marqué de blanc sur les côtés. Or, nous avons vu précédemment combien ces caractères offrent peu de stabilité.

J'ai déjà fait remarquer que les formes décrites ci-dessus, ne différaient guère de *G. bullatus* Say, espèce que je considère comme distincte et qui paraît être plus spéciale au versant Atlantique de l'Amérique du Nord, que par leur forme proportionnellement un peu plus allongée et un peu plus convexe supérieurement, par leur écusson en triangle isocèle visiblement plus allongé que la largeur de sa base ; par leur membrane un peu mieux développée dépassant plus franchement l'extrémité de l'abdomen ; et je dois ajouter aussi, que les comparaisons qui ont pu être faites, entre cette espèce et *G. punctipes* Say, ne concernaient que certains détails du dessin de ces insectes, puisque *G. punctipes* Say fait aujourd'hui partie d'un autre genre très distinct que j'ai nommé *Hypogeocoris*. Bull. Sect. Scient. de l'Acad. Roum. 1913 p. 55.

STATUTELE SOCIETĂȚII CHIMIȘTILOR DIN ROMÂNIA

CAPITOLUL I

Art. 1. Se constituie societatea chimiștilor din țară sub numele : „Societatea Chimiștilor din România“.

Art. 2. *Sediul central al societății este în București.*

Art. 3. *Scopul societății este :*

a) De a contribui la progresul chimiei și de a lucra spre a se face cunoscut tot ce se află de domeniul chimiei în țară. Ea va înlesni membrilor săi ținerea în curent cu progresul științei, prin stimulare la lucrări originale, prin discuțiuni și dări de seamă, verbale și scrise, asupra diferitelor părți ale științelor, prin conferințe speciale și prin formarea unei biblioteci ;

b) Formarea spiritului de corp între chimiști, dezvoltarea solidarității profesionale și menținerea acestei solidarități prin organizare de întruniri cu caracter științific (teoretic sau practic), sau distractiv ;

c) Formarea tinerilor chimiști, înlesnindu-le să facă practică în laboratoare și fabrici ;

d) Recomandare de chimiști — dintre membrii săi — pentru ocuparea locurilor vacante în industrie sau la Stat ;

e) Apărarea intereselor profesionale. Se va stărui a se organiza un corp tehnic al chimiștilor din serviciul Statului și a se face o lege care să reglementeze numirea și salariile chimiștilor din instituțiile particulare. Apărarea chimiștilor nedreptățiți prin neaplicarea legilor.

CAPITOLUL II

Art. 4. Sunt admiși ca membri în societatea chimiștilor din România actualii chimiști de la Stat și toți ceilalți chimiști titrați doctori sau licențiați cu diploma din țară sau echivalată de Universi-

tățile noastre. Toți membri, actuali ai societății române de științe, cari au titlurile de mai sus, fără a mai face cerere specială.

Membrii societății de științe netitrați pot trece ca membrii aderenți, dacă vor cere aceasta.

Art. 5. Sunt patru categorii de membri :

a) Titulari ;

b) Aderenți ;

c) Onorifici ;

d) Membrii donatori.

Art. 6. Membrii titulari și aderenți se votează de comitet dintre persoanele cari vor cere aceasta și cari îndeplinesc condițiunile de la art. 4, sub rezerva votării de către adunarea generală.

Art. 7. Membrii onorifici se propun de comitet și se votează de adunarea generală dintre persoanele din străinătate cari au arătat un deosebit interes societății sau cari s'au ilustrat prin lucrările lor. Chimiștii membrii de onoare ai societății române de științe rămân de drept membrii de onoare și în această societate.

Art. 8. Membrii onorifici sunt scutiți de orice taxă.

Art. 9. Membrii donatori poate fi oricine sau orice persoană morală care a donat societății cel puțin 1000 lei și vor fi proclamați în ședință plenară în urma prezentării președintelui.

Art. 10. Membrii pot fi excluși din societate pentru următoarele motive :

a) Când se vor dovedi că lucrează contra intereselor societății ;

b) Când vor fi condamnați pentru un delict de drept comun.

Art. 11. Comitetul are dreptul de a înlătura în mod provizoriu pe un membru ce s'a făcut vinovat de abaterile prevăzute la punctele *a* și *b*, rămânând ca adunarea generală să hotărască în mod definitiv pe baza unei propuneri motivată a comitetului.

Art. 12. Membrii retrași pot fi reprimiți, satisfăcând condițiile de primire a membrilor în societate.

Art. 13. Membrii societății cari nu vor fi achitat cotizația timp de un an nu vor mai fi considerați ca membrii ai societății.

CAPITOLUL III

Alegerea și atribuțiunile comitetului

Art. 14. Societatea este reprezentată și administrată de un comitet compus din 9 membri și anume :

- Un președinte ;
- Doi vice-președinți ;
- Doi membri ;
- Un cassier, bibliotecar și arhivar ;
- Doi secretari.

Art. 15. Membrii comitetului se aleg de adunarea generală pe timp de un an, putându-se realege. Votarea se poate face și prin buletine, după cererea a 10 membri.

Art. 16. Atribuțiunile comitetului sunt :

- a) De a reprezenta societatea în toate raporturile ei, atât în ce privește interesele profesionale cât și partea științifică ;
- b) De a convoca membrii societății la ședințe sau la adunări ;
- c) De a executa hotărârile adunărilor generale ;
- d) De a administra averea societății ;
- e) De a se ocupa cu cererile de admitere și de excludere a membrilor din societate și de tot ce privește bunul mers al societății.

Art. 17. Ședințele comitetului se vor ține ori de câte ori necesitatea o va cere.

Ele se vor ține cu majoritatea membrilor și toate deciziunile luate vor trebui să fie exprimate cu 2 treimi din numărul membrilor comitetului.

În caz de paritate votul președintelui este deciziv.

Art. 18. Președintele reprezintă societatea față de autorități și particulari. Priveghează întreaga mișcare organică a societății.

Convoacă adunările comitetului și le prezidează. Semnează corespondența și toate scriptele societății cu secretarul.

Art. 19. Vice-președinții substituiesc în lipsă pe președinte, în toate atribuțiunile lui.

Art. 20. Cassierul se alege dintre chimiști, cu domiciliul în București. El încasează veniturile societății. Ingrijește de sumele primite și ca cotizațiunile să fie plătite la curent. Eliberează orice mandat după avizul comitetului; prezintă comitetului, la cerere, situația casei. Incheie gestiunea la finele anului societar, care aprobându-se de comitet se va prezenta adunării generale spre verificare.

Orice cheltuială va trebui — pe lângă avizul și ordonanța comitetului — să fie justificată cu acte în regulă. El este direct și personal responsabil de averea bănească a societății.

Art. 21. Secretarul ajută pe președinte la ședințele comitetului și ale adunărilor, redactează procesele-verbale ale ședințelor, contrasemnează toate actele semnate de președinte.

Art. 22. Comitetul este solidar responsabil de gestiunea și bunul mers al societății.

Art. 23. Comitetul nu mai poate funcționa când majoritatea membrilor ce-l compune sunt demisionați. El va convoca imediat o adunare generală spre a se alege alt comitet.

CAPITOLUL IV

Fondul

Art. 24. Fondul Societății se compune din : cotizația de 20 lei pe an a membrilor, din legate, donațiuni, etc.

Art. 25. Cheltuelile societății se vor face de cassier după avizul și pe răspunderea comitetului.

Art. 26. În adunarea generală se va alege o comisiune de trei în afară de comitet, care va verifica gestiunea financiară întocmită de cassier și aprobată de comitet la finele fiecărui an și va da astfel descărcare vechiului comitet.

Art. 27. Fondul societății se va capitaliza în valori de ale Statului. Donațiunile și legatele cu o anumită destinațiune se vor administra conform stipulațiunilor prevăzute de donator.

CAPITOLUL V

Publicațiile societății

Art. 28. Societatea va publica procesele-verbale ale ședințelor, memoriile, referatele și bibliografiile admise de comitetul societății în „Buletinul Asociațiunii Române pentru înaintarea și răspândirea științelor“.

Adunările

Art. 29. Societatea se întrunește în ședințe, la cari sunt convocați numai membrii din oraș, în adunări generale ordinare, adunări generale extraordinare. Adunarea generală se ține odată cu congresul asociațiunii române pentru înaintarea și răspândirea științelor, iar în anii în cari această asociațiune nu ține congrese, adunarea generală va hotărî localitatea unde se va ține adunarea generală în anul următor.

Convocarea adunării generale extraordinare se face din inițiativa comitetului sau fiind sesizat de membrii societății pentru o chestiune importantă.

Art. 30. Convocarea adunărilor se face de președinte prin invitațiuni personale și publicațiuni prin ziare, cu 15 zile cel puțin înaintea adunării, arătându-se locul, ziua, ora și ordinea de zi, iar ședințele locale cu două zile înainte.

O treime din numărul membrilor în curent cu plata cotizațiunii pot cere președintelui convocarea adunării generale extraordinare și președintele este obligat ca, în termen de cel mult 15 zile, să o convoace.

Art. 31. Adunările se țin cu ori câți membrii vor fi prezenți, iar deciziunile se iau cu voturile a două treimi din numărul membrilor prezenți.

Art. 32. Toți membrii activi au drept de vot deliberativ. Membrii onorifici au numai consultativ.

Art. 33. Ședințele se vor ține cel puțin odată pe lună în fiecare oraș, după deciziunea majorității membrilor locali, iar în Iași și București după hotărîrea comitetului, scopul lor fiind de interes profesional științific (teoretic și practic), educator și distractiv.

Dezideratele ședințelor urmează a fi supuse în debaterile adunării generale a societății, fiind prealabil aduse la cunoștința comitetului.

CAPITOLUL VI

Dispozițiuni generale

Art. 34. Anul societar începe la 25 Martie.

Art. 35. Membrii acestei societăți sunt de drept membrii în Asociațiunea română pentru înaintarea și răspândirea științelor.

Art. 36. În caz de dizolvare, averea societății, în numerar, se va depune la Casa de depuneri, iar recepisa se va înainta tribunalului Ilfov.

Formându-se o societate cu scopuri egale, toată averea va trece de drept în posesiunea ei împreună cu sarcinele, după ce această societate va fi recunoscută persoană morală și juridică.

Dacă după trecere de 5 ani dela dizolvarea Societății nu se va forma o nouă societate cu scopuri egale, se vor acorda din venitul averii rămase, depusă la Casa de depuneri, burse studenților în chimie.

Administrația averii se va face de către o delegațiune de trei chimiști din Capitală, aleasă din ultimii membri și cari au cotizat pentru Societate.

Modificarea statutelor se va putea face după inițiativa comitetului sau după cererea în scris a 15 membri titulari adresată comitetului. Societatea va fi convocată înadins pentru a decide.



OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA APRILIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU.

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

Z I L E	Presiunea atmosferică în mm.	Temperatura aerului C°				Umezeala aerului		Heliograf în ore și zecini	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solului C°		Nebulositatea 0-10	Vântul		Apa căzută în mm.	Evaporația apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. în mm.	Relat. în %				Adânc.			Direcția dominantă	Viteza în pe secundă			
											30cm	60cm						
1	762.1	7.6	14.3	0.4	13.9	4.5	58.0	10.2	30.1	-3.7	8.3	8.7	1.3	WNW	2.6	—	1.3	— ⁰ a
2	51.5	14.7	19.6	3.9	15.7	5.5	56.8	11.0	36.0	0.0	10.0	8.8	2.0	WNW	3.5	—	2.1	— ¹ a
3	50.3	14.8	23.6	7.7	17.0	6.1	52.0	8.7	38.2	1.0	11.8	9.6	4.0	WNW	3.0	—	2.0	— ¹ a
4	40.7	11.8	22.4	6.2	15.9	7.1	45.5	6.2	36.0	2.6	12.4	10.3	8.3	WNW	4.5	0.1	2.4	16 ^h 50-17 ^h 10, 17 ^h 10-17 ^h 25
5	52.9	6.9	13.2	4.1	9.1	5.8	74.4	—	24.0	3.5	11.3	10.8	9.7	ESE	4.8	5.3	0.7	13 ^h 45-8 ^h 15
6	52.0	6.1	8.0	5.4	2.6	5.6	78.3	—	12.8	3.9	9.3	10.3	10.0	E,ENE	2.9	0.9	0.6	10 ^h 10-10 ^h 20, 12 ^h 5-12 ^h 25, 22 ^h 22 ^h
7	48.0	9.8	16.6	4.6	12.0	6.1	72.3	8.4	31.0	2.0	9.4	9.6	5.0	Var.	2.8	0.6	1.3	10 ^h 45-8 ^h
8	49.3	13.5	21.8	3.7	18.1	6.3	60.6	13.0	38.4	-0.8	10.8	9.7	4.0	WSW	2.0	—	2.0	— ¹ a
9	47.4	16.0	23.2	8.4	14.8	8.0	65.5	2.3	43.0	2.7	12.5	10.4	9.3	WSW	2.9	—	1.3	1 ^h 1a, 10 ^h 23 ^h 55-24 ^h
10	56.5	9.2	17.0	6.9	10.1	6.6	75.3	0.4	20.4	5.2	11.7	11.0	8.3	ENE	4.8	4.7	1.0	10 ^h 0 ^h , 12 ^h 33, 15 ^h 45, 7 ^h 30
11	63.4	11.1	18.5	3.2	15.3	5.6	61.3	13.1	38.9	-1.5	11.2	10.7	1.3	SW	1.1	—	1.1	— ¹ a
12	62.0	11.8	20.5	2.5	18.0	4.5	48.0	13.2	40.0	-2.9	12.1	10.9	0.7	SW,SE	0.8	—	1.1	— ¹ a
13	58.7	12.9	19.9	5.0	14.9	6.0	56.6	3.8	40.7	-2.9	12.4	11.3	5.3	Var	1.3	—	1.1	—
14	59.0	14.6	21.5	8.2	13.3	7.0	59.9	13.3	44.8	2.5	13.4	11.5	0.3	ENE	2.2	—	1.6	—
15	54.0	15.9	24.1	6.4	17.7	6.9	56.0	11.4	44.8	0.8	14.4	12.1	0.3	WSW,SW	1.7	—	1.6	— ¹ a
16	54.7	15.0	20.5	8.0	12.5	7.4	70.3	8.5	11.0	3.0	14.8	12.6	5.3	ENE	4.5	1.8	1.0	19 ^h 17, 19 ^h 10, 19 ^h 55
17	58.2	7.1	9.5	5.6	3.9	6.4	81.6	—	9.7	3.7	11.8	12.7	10.0	ENE	7.1	8.4	0.3	13 ^h 45, 7 ^h 30, 10 ^h 9 ^h
18	60.4	8.2	11.7	4.2	7.5	4.8	57.0	2.2	23.2	7.0	10.2	11.6	6.7	ENE	6.1	—	1.5	—
19	62.5	8.6	13.7	3.8	9.9	3.6	44.9	13.5	33.2	-2.5	10.5	11.0	1.3	NNE	4.6	—	1.3	—
20	58.8	12.8	20.0	3.7	16.3	4.9	46.5	8.3	41.5	2.0	11.3	11.1	5.0	WNW,W	3.1	—	2.0	— ⁰ a
21	58.7	15.0	23.1	8.0	15.4	5.3	45.1	9.3	26.0	8.0	13.3	11.3	5.7	NNE,ENE	2.9	—	1.6	— ¹ a
22	62.4	11.5	17.1	4.5	12.6	4.4	46.5	13.6	38.8	-1.1	13.6	12.1	0.3	ENE	2.4	—	1.2	— ¹ a
23	58.4	13.1	19.5	6.2	13.3	6.1	54.5	4.0	39.0	2.0	13.5	12.4	5.7	Var	2.3	—	0.8	—
24	54.7	15.1	22.0	1.3	10.7	6.9	68.0	5.1	41.0	4.2	14.0	12.6	9.3	NNW,NNE	2.0	2.1	1.3	10 ^h 8, 5 ^h 45, 13 ^h 34, 14 ^h
25	53.5	14.9	21.4	9.6	11.8	8.4	69.0	11.6	41.0	2.9	15.2	12.9	2.7	SE	1.8	—	1.0	— ¹ a
26	56.9	10.2	14.1	8.0	6.1	7.8	80.8	2.6	21.0	4.5	14.7	13.5	10.0	ENE,NE	3.6	3.5	0.3	10 ^h 45, 17 ^h 19 ^h 30, 21 ^h 15
27	58.4	11.3	17.2	6.0	11.2	5.6	59.2	6.5	37.0	3.0	13.5	13.1	4.0	WSW,WSW	2.4	0.8	1.5	—
28	57.7	12.2	18.6	6.8	11.8	5.7	56.9	10.8	40.0	0.0	13.8	13.0	4.0	SE	2.9	—	1.5	—
29	60.3	12.6	19.5	3.1	16.4	4.5	44.8	14.0	40.0	-4.6	14.1	13.1	1.0	SW	1.4	—	1.1	— ⁰ a
30	56.8	15.9	23.2	5.9	17.3	5.9	47.6	14.0	47.1	-2.9	15.1	13.4	0.0	WSW	2.4	—	1.8	—
M.	56.4	11.9	18.5	5.6	12.9	6.0	60.5	238.8	34.7	1.4	12.4	11.4	4.7	ENE	3.0	28.2	39.4	

Ținutul în luna Aprilie 1914, deși rece în unele zile, a fost în general mai cald ca de obicei și cu precipitații atmosferice mai puțin. Temperatura lunară, 11⁴, este cu peste un grad mai ridicată ca valoarea normală, dedusă din perioada de 40 de ani de observații termometrice, 1871-1910; în acest interval temperatura lunii Aprilie a fost cuprinsă între 1491 în 1872 și 790 în 1893. Zilele dela 5 la 6, dela 17 la 19 și dela 26 la 27 din luna de care ne ocupăm au fost mai reci ca de obicei, cu toate că temperatura rămăia absolută, 0°, a avut loc în prima zi a lunii; celelalte zile însă au fost mai mult sau mai puțin calde cu deosebire următoarele: dela 2 la 4, la 8, 9, 14 și 15; în această din urmă zi s'a înregistrat și cea mai ridicată temperatură din cursul acestei luni, 24⁴. Atât această temperatură cât și cea minimă absolută, 0°, sunt cuprinse în limite normale, căci dela 1877 încoace termometrul a oscilat în Aprilie între 3297 în 1899 și -600 în 1882. De obicei avem în această lună 3 zile cu îngheț și 2 zile de vară; în luna de care ne ocupăm n'a fost nici o zi din aceste două categorii. Cantitatea totală de apă ce a căzut, 28 mm, este cu aproape 50% mai mică ca cea care cade în mod normal în Aprilie (48 mm). Cu toate acestea, dela 1865, de când se fac aci observații udometrice, au fost 19 ani în cari această lună a fost și mai secetoasă ca acum; cu deosebire lipsite de precipitații atmosferice au fost lunile Aprilie din anii 1905, 1882, 1896 și 1899, în cari cantitățile de apă adunate n'au întrecut 10 mm. Au fost 10 zile cu cantități aprecia-bile de apă ce și în general; într-una, la 16, ploaia a fost însoțită de manifestări electrice. N'a fost nici o zi cu zăpadă; de obicei avem una. Presiunea atmosferică lunară, 756 mm, este cu 3 mm mai ridicată decât normala corespunzătoare. Barometrul a oscilat în cursul acestei luni între 747 mm în ziua de 9 și 764 mm cu 2 zile mai târziu. Direcțiunile dominante ale vântului au fost wsw (Austrul) care a suflat în proporțiune de 38% și ENE (Crivățul) 34%. Zile cu vânt tare n'am avut în cursul acestei luni deși în zi-lele de 4, 10, 16 și 18, iuțea vântului atinsese la un moment dat 10 metri pe secundă. Umezeala aerului a fost cu 8% mai mică ca în general. În multe zile în această lună umezeala relativă se găsea la 2 ore p. m. sup. 33%, iar punctul de saturațiune n'a fost atins în nici o zi. Cerul a fost mai puțin înnoat ca de obicei. Repartizat: după gradul de înnoare, am avut câte 11 zile senine și noroase și 8 acoperite, pe când în mod normal sunt respectiv 8, 12 și 10 din aceste zile. Soarele s'a arătat în 27 zile pe o durată totală de 239 de ore, adică cu aproape 50 de ore mai mult decât strălucește de obicei. În prima zi a lunii s'a notat brumă, iar în 13 zile rouă. Vegetațiunea a luat un avânt foarte mare în cursul acestei luni. Toate speciile de arbori, arbuști și pomi fructiferi au înflorit și înfrunzit încă din prima jumătate a lunii. Iarba a crescut mult și s'a cosit pentru prima oară către sfârșitul lunii.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA MAIU 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0 ^h în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Heliograf în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solul. C°		Nebulozitatea 0-10	Vântul		Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				30 cm	10 cm		Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă			
1	753.5	18.0	25.4	9.9	15.5	7.6	52.2	11.6	45.0	4.7	16.3	13.9	4.7	WSW	3.0	—	1.9	Δ ⁰ a
2	52.4	17.4	23.3	11.6	11.7	8.2	61.5	6.9	43.0	7.5	17.1	14.5	5.7	WSW	4.7	—	1.9	—
3	63.7	8.7	15.0	5.6	9.4	5.6	69.7	5.7	32.0	3.1	14.7	14.6	4.7	NNE	2.4	5.9	0.5	⊙ ⁰¹ h 40, 4 ^h 58, 9 ^h , ⊙ ¹⁴ h 37, ▲ ⁰¹ h 42
4	67.7	9.8	17.3	2.0	15.3	4.7	54.0	14.2	38.0	-2.1	13.3	13.8	0.7	ESE	1.3	—	1.0	— ⁰ a
5	61.2	12.4	20.6	2.9	17.7	4.7	51.6	14.2	51.8	-4.0	11.1	13.6	0.0	SE	1.9	—	1.0	— ¹ a
6	53.5	12.7	23.0	3.1	19.9	7.5	71.1	14.3	50.2	-2.0	15.0	13.5	0.0	ENE	3.1	—	1.1	Δ ¹ a
7	50.6	12.3	20.6	6.1	14.5	6.3	60.4	11.9	44.8	2.0	15.4	11.1	0.0	ENL	3.0	—	0.9	—
8	51.1	16.0	24.8	4.7	20.1	6.5	54.2	14.0	47.0	1.8	16.0	14.4	2.0	WSW	1.8	—	1.5	Δ ⁰ a
9	55.4	17.9	25.8	7.9	17.9	7.4	51.3	12.9	49.6	2.8	17.4	14.8	3.3	SSE, WSW	1.5	—	1.3	—
10	53.4	21.4	30.0	12.9	17.1	8.3	47.5	9.8	50.0	8.0	18.8	15.5	6.3	WSW	1.2	—	1.6	Δ ¹ a
11	47.3	21.9	30.3	13.6	16.7	10.2	56.2	4.2	50.0	9.6	19.4	16.2	9.3	ENE	2.0	—	1.4	—
12	46.5	11.2	22.4	10.8	11.6	9.4	88.9	—	21.3	9.0	17.7	16.6	10.0	WSW	3.9	8.7	0.9	⊙ ¹⁰ h 7, 25, ⊙ ⁰¹ h 22, ⊙ ⁰¹ h 15 ^h 45
13	51.1	14.4	22.1	7.3	14.8	7.4	63.0	13.4	50.8	4.5	15.9	15.6	3.3	WSW, WNW	2.3	—	1.1	—
14	55.7	12.6	17.8	9.5	8.3	9.7	86.9	1.6	27.0	7.0	15.8	15.5	8.3	WSW, SW	1.9	4.6	0.2	⊙ ⁰⁶ h 40, 9 ^h 45, 12 ^h 32, 22 ^h 43
15	56.2	15.0	20.5	10.6	9.9	9.7	78.7	1.5	30.0	10.8	15.1	15.0	7.3	ENE	4.5	7.0	0.4	⊙ ⁰⁰ h-3 ^h , 3 ^h 52-4 ^h 30
16	53.0	16.3	23.6	11.3	12.3	9.6	75.7	3.4	40.0	9.0	15.6	14.8	7.7	N, ESE	2.8	0.0	1.1	⊙ ¹⁴ h 2-14 ^h 59, 14 ^h 59-17 ^h 20, 15 ^h 45
17	51.8	15.0	22.5	8.0	14.5	9.6	78.7	5.9	44.0	6.3	15.7	14.9	7.0	WSW	1.9	3.3	0.1	⊙ ¹⁴ h 43-15 ^h 30, ⊙ ⁰¹ h 23-17 ^h
18	50.8	17.2	24.5	12.1	12.4	10.9	76.6	6.5	44.0	11.8	16.7	15.0	7.3	WSW	1.8	4.4	0.4	⊙ ⁰¹ h 30, ⊙ ¹⁴ h 28, ⊙ ⁰² h 5 [45
19	49.5	14.9	21.7	11.5	10.2	11.0	82.0	5.0	39.2	8.1	16.5	15.3	9.3	ENE	1.1	2.8	0.6	⊙ ⁰⁷ h 15, 10 ^h 35, 15 ^h 37, 19 ^h 45, 23 ^h 45
20	49.4	16.6	21.5	13.0	8.5	11.0	81.0	6.1	37.0	13.1	16.7	15.5	7.7	NNE	2.6	49.7	0.6	⊙ ⁰¹ h 20 ^h , ⊙ ¹⁰ h 17 ^h 48, 14 ^h 18 ^h 4
21	50.6	17.4	23.0	13.3	9.7	11.5	79.5	1.3	36.7	11.2	16.7	15.7	9.0	SW, SE	1.5	3.6	0.3	⊙ ⁰³ h 20, 7 ^h 30, 10 ^h 50, 20 ^h 47, 21 ^h 15
22	56.9	15.3	21.0	11.0	10.0	8.0	63.2	4.8	32.7	9.5	16.3	15.7	9.3	NNE	2.2	0.2	0.9	⊙ ⁰² h 45-24
23	62.0	16.0	21.4	12.0	9.4	7.3	55.3	3.4	37.0	9.0	16.1	15.6	8.7	NNW, NNE	1.8	0.4	1.0	⊙ ⁰⁰ h-0 ^h 25
24	59.8	15.7	22.0	9.6	12.4	8.0	61.8	9.1	49.8	6.0	16.7	15.4	2.3	NNE, SE	2.5	—	1.0	—
25	57.7	16.1	21.3	12.1	9.2	9.9	75.8	3.4	39.0	6.3	17.0	15.9	6.0	NE, SE	2.1	0.5	0.5	⊙ ⁰¹ h 55-12 ^h 15
26	59.4	16.0	22.6	8.6	14.0	8.2	63.3	11.9	49.5	5.8	17.2	15.9	1.7	NE, SE	1.6	—	1.1	Δ ⁰ a
27	59.1	17.1	23.9	9.0	14.9	8.2	59.3	12.7	18.0	5.0	18.0	16.3	4.0	SE, NE	2.1	—	1.1	Δ ⁰ a
28	53.1	18.9	27.5	10.0	17.5	10.9	69.7	11.0	55.0	8.0	18.7	16.7	4.7	NE, SSE	1.9	—	0.9	⊙ ¹² h 22 ^h -24, ⊙ ¹² h 35-24, ▲ ¹² h 40-
29	51.6	20.1	27.2	13.9	13.3	10.3	62.1	13.5	44.8	12.8	20.0	17.3	2.7	WSW	2.0	6.5	1.6	⊙ ¹⁰ h-2 ^h 30, ⊙ ¹⁹ h-1 ^h 15 [23, 45
30	52.2	20.7	28.6	12.9	15.7	11.3	65.8	9.9	50.6	10.1	20.4	17.9	8.3	ESE	1.7	—	1.0	Δ ⁰ a, ⊕ ¹⁹ h 15-9 ^h 30, ⊕ ¹⁵ h 51-16 ^h 45
31	50.0	20.1	26.0	14.6	11.4	11.7	71.3	7.1	39.1	12.5	20.7	18.3	4.0	ENE	2.4	6.7	1.1	⊙ ¹¹ h 50-2 ^h 10
M.	54.4	16.0	23.1	9.7	13.4	8.7	66.7	25.2	42.4	6.7	16.8	15.4	5.3	WSW, ENE	2.3	71.3	30.3	—

Luna Mai 1914 a fost caracterizată la București prin ploi foarte frecvente în ultimele două decade ale sale și printr'un timp ceva mai rece ca de obicei. Temperatura lunară, 169.0, este cu o jumătate de grad mai coborâtă decât valoarea normală dedusă din perioada 1871/1910; în acest interval temperatura lunii Maiu a fost cuprinsă între 219.6 în 1872 și 140.0 în 1902. O perioadă de timp foarte rece, care a durat 5 zile a avut loc după ploia cu grindină din ziua de 3, când termometrul atinse în ziua de 4 cea mai coborâtă valoare a temperaturii 20.0, iar pe sol s'a observat brumă; de asemenea, zilele dela 12, 14, 17, 21 și 26 din perioada ploioasă au fost iarăși reci. Perioadele călduroase au cuprins primele 2 zile ale lunii, cele dela 11 și 30 la 31, restul zilelor având temperaturile foarte apropiate de normalele corespunzătoare; în ziua de 11 termometrul a atins cea mai ridicată temperatură din cursul lunii, 309.3. În anii ani dela 1877 încoace, termometrul maximum s'a urcat în luna Maiu până la 350.7 (1908), iar cel minimum s'a coborât la -14.0 (1886). Am avut 8 zile de vară în loc de 11, câte sunt de obicei în această lună. Cantitatea totală de apă 71 mm, deși căzută în 14 zile, este numai cu 13 mm mai mare decât aceea ce se adună în general în cursul acestei luni (58 mm). Dela 1865 încoace, adică în interval de 50 de ani, au fost 15 ani în cari luna Mai a fost mult mai ploioasă ca acum; cu deosebire putem cită anii 1874, 1881, 1882, 1897 și 1913, în cari cantitățile de apă din luna de care ne ocupăm au fost cuprinse între 123 și 173 mm. Presiunea atmosferică lunară 754 mm, a fost normală. Coloana barometrică a oscilat între 770 mm în ziua de 4 și 745 mm la 11. Vântul dominant a fost Crivățul (ENE), care a suflat în proporțiune de peste 30% din numărul tot. l de observațiuni. N'am avut nici o zi cu vânt tare; cea mai mare înălțime de vânt, 10 metri pe secundă, a fost atinsă de Austru (WSW), în ziua de 2. De obicei în luna Mai sunt 5 zile în cari vântul suflă tare. Umezeala aerului a fost normală, iar cerul obișnuit de înnoat. Repartizate după gradul de înnoare am avut: 10 zile senine, 11 noroase și 10 acoperite; în general sunt respectiv 9, 14 și 8 din aceste zile. Soarele a strălucit pe o durată totală de 254 de ore în 30 zile; este durată normală de strălucire în această lună. În 2 zile s'a notat brumă, în 8 rouă, în 4 manifestațiuni electrice, în 2 grindină și într'una, la 30, halo solar.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA IUNIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 00 în mm.	Temperatura aerului Co				Ume- zeala aerului		Heliograf în ore și zecimi	Insolația maximă Co	Radiațiunea minimă Co	Temp. solului Co		Nebulositatea 0-40	Vântul		Inălțea în m. pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporarea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. 0/0				Adâncime 30 cm. 60 cm.	Direcția dominantă		Inălțea în m. pe secundă					
1	745.2	15.4	18.9	14.6	4.3	12.2	90.5	—	25.2	14.2	18.8	18.5	9.7	ENE	2.6	19.0	0.3	☉ ^{03h-4h} ; 4 ^h 30-6 ^h 10, 6 ^h 35-8 ^h 10 ^h 17	
2	45.1	18.6	24.9	14.0	10.9	11.7	77.8	8.2	41.0	11.4	18.7	17.9	7.3	NNW,NNE	2.4	50.1	0.8	☉ ^{10h51} ; ☉ ^{0,1,2} 4 ^h 40, ☉ ^{0,1,2} 15 ^h 30	
3	45.8	15.7	24.0	11.5	12.5	11.6	85.2	4.4	40.0	9.5	18.8	17.9	10.0	ENE	1.8	5.2	0.3	☉ ⁰ 12 ^h 44-14 ^h 39; ☉ ⁰ 14 ^h 39-15 ^h 23; ☉ ⁰	
4	52.1	15.0	19.3	11.2	8.1	8.9	74.1	4.9	37.0	11.0	17.6	17.7	8.7	WSW,WSW	1.8	0.4	0.7	☉ ⁰ 1 ^h 15-3 ^h [13 ^h 50	
5	48.6	16.6	22.5	10.2	12.3	8.9	65.7	12.8	45.0	7.0	18.3	17.4	1.7	SW	1.9	—	1.0	☉ ⁰ a	
6	45.7	16.7	22.5	10.0	12.5	8.0	62.3	14.0	44.2	8.2	19.0	17.6	5.3	ESE,ENE	2.8	—	1.3	☉ ⁰ a	
7	45.6	15.7	19.6	12.9	6.7	11.8	85.5	2.5	29.5	11.0	18.4	17.9	8.7	ENE,NE	3.7	6.9	0.6	☉ ^{0,1} 12 ^h 15-14 ^h 10	
8	43.0	16.6	22.8	13.6	9.2	11.1	82.1	3.7	37.0	12.0	17.7	17.6	8.7	SE	2.7	10.9	0.4	☉ ⁰ 3 ^h 55-4 ^h 30; ☉ ^{0,1,5} 5 ^h 52-8 ^h 45, 9 ^h 55	
9	47.7	17.9	23.8	13.8	10.0	11.8	80.3	4.5	42.0	12.7	18.3	17.5	8.7	NE	1.4	3.4	0.5	☉ ⁰ 6 ^h -7 ^h ; ☉ ⁰ 14 ^h 3-16 ^h 41; ☉ ^{0,1} 15, 32	
10	50.3	18.0	23.4	15.4	8.0	13.5	83.3	2.2	41.0	14.7	19.0	17.7	9.7	NNE	1.1	4.8	0.4	☉ ⁰ 5 ^h 15-5 ^h 20; ☉ ⁰ 12 ^h 50-14 ^h 10; ☉ ^{0,1} 12 ^h	
11	51.3	17.0	21.6	14.1	7.5	13.0	86.0	3.1	36.3	12.3	19.0	18.0	7.7	NE	2.2	3.2	0.3	☉ ⁰ 11 ^h 30-11 ^h 50, 12 ^h 53-14 ^h 15, 14 ^h 47	
12	50.6	17.5	21.0	15.6	5.4	13.5	87.5	1.3	33.6	15.8	18.9	18.1	9.3	NE	2.6	14.2	0.1	☉ ⁰ 2 ^h 50-3 ^h 30, ☉ ⁰ 15 ^h 22-8; ☉ ⁰ 19 ^h	
13	53.5	17.0	19.8	14.9	4.9	11.5	80.9	0.3	33.2	15.7	18.4	18.0	9.3	NE	3.7	12.1	0.5	☉ ⁰ 0 ^h -0 ^h 10, 5 ^h 20-5 ^h 45, 9 ^h 18-9 ^h 30,	
14	54.6	18.3	23.8	13.6	10.2	11.4	73.9	3.6	41.0	11.1	18.2	17.9	8.3	NE	1.8	—	0.6	<☉ ⁰ 20 ^h 30-21 ^h 30 [9 ^h 55-11 ^h	
15	54.6	18.2	25.0	13.9	11.1	12.1	79.2	4.6	44.1	11.9	19.1	18.0	7.0	NE,SE	1.0	—	0.5	☉ ⁰ 5 ^h 30-6 ^h 45; <☉ ⁰ 12 ^h 35-p.	
16	51.3	20.4	27.0	12.4	14.6	11.2	67.6	13.8	56.0	9.2	19.9	18.3	5.3	NE,SE	1.2	—	0.9	☉ ⁰ 1 ^h 1; <☉ ⁰ 12 ^h 37-23 ^h ; ☉ ⁰ 123 ^h -p; ☉ ⁰	
17	48.4	16.5	21.9	15.5	6.4	12.9	90.9	1.6	29.3	15.6	19.7	18.7	7.7	NNE,NNW	2.4	31.1	0.4	☉ ⁰ 1 ^h 0 ^h -14 ^h 15 [23 ^h 53-24 ^h	
18	51.3	20.4	26.9	13.6	13.3	12.9	71.6	11.5	42.0	10.1	19.8	18.5	4.0	Var.	1.5	0.0	1.1	☉ ⁰ 1 ^h 1; ☉ ⁰ 16 ^h 35-16 ^h 50; ☉ ⁰ 16 ^h 40-16 ^h 45	
19	51.5	21.4	27.0	14.4	12.6	12.8	70.5	9.8	45.1	11.8	20.7	18.8	5.3	NNW	1.4	—	0.7	☉ ⁰ 1 ^h a	
20	51.8	19.2	27.0	15.0	12.0	12.9	75.4	8.0	48.0	11.5	21.2	19.3	6.3	Var.	1.2	1.9	0.6	☉ ⁰ a; ☉ ⁰ 13 ^h 23; ☉ ⁰ 14 ^h 16; ☉ ^{0,1} 14 ^h 7; ☉ ⁰ 1 [17 ^h 21	
21	51.4	20.1	28.0	13.9	14.1	12.5	75.6	7.5	48.0	10.6	20.9	19.0	3.7	Var.	1.2	0.0	0.4	☉ ⁰ 15 ^h 13-15 ^h 43; ☉ ⁰ 15 ^h 38-15 ^h 39	
22	53.2	21.5	28.4	16.5	11.9	13.8	71.7	4.5	49.2	13.9	21.4	19.6	8.0	ENE	1.1	—	0.8	—	
23	55.0	20.8	26.5	17.9	8.6	14.9	80.3	5.7	52.0	14.7	22.0	20.0	8.3	NNE,ENE	2.6	1.9	0.5	☉ ⁰ 1 ^h 13 ^h 48-15 ^h 21; ☉ ⁰ 14 ^h 5 ^h 21; ☉ ⁰ 15 ^h 37	
24	55.4	22.8	28.8	17.6	11.2	13.5	70.7	13.1	52.0	15.8	22.5	20.2	4.3	ENE	1.2	—	0.9	☉ ⁰ 1 ^h a	
25	53.6	22.0	28.6	15.5	13.1	11.5	62.5	10.4	58.0	11.9	23.1	20.8	4.3	SE,ENE	2.0	—	1.1	—	
26	54.3	20.9	26.5	14.4	12.1	9.4	55.4	15.3	52.5	10.6	22.7	21.3	1.3	NNE	4.6	—	2.0	☉ ⁰ a	
27	56.0	22.3	27.7	15.9	11.8	9.6	52.2	14.5	46.7	10.6	22.7	21.2	2.7	NNE	4.0	—	1.7	—	
28	55.3	22.4	28.4	16.0	12.4	11.0	53.8	11.4	61.2	12.6	23.2	21.3	6.0	NNW,NNE	2.9	0.0	1.4	☉ ⁰ 1 ^h a; ☉ ⁰ 12 ^h 29-14 ^h 42; ☉ ⁰ 14 ^h 25-14 ^h 35	
29	53.9	21.8	28.1	16.5	11.6	11.6	63.1	8.9	55.2	15.2	23.2	21.5	5.0	NNW,WSW	2.3	—	1.0	—	
30	51.1	16.9	22.6	13.8	8.8	10.9	80.0	1.3	37.4	12.5	22.3	21.7	9.7	WSW,NE	2.7	4.7	0.2	☉ ⁰ 10 ^h 55; ☉ ⁰ 13 ^h 51; ☉ ⁰ 14 ^h 40; ☉ ^{0,1} [14 ^h 10	
M.	50.9	18.8	24.5	14.3	10.3	11.8	74.5	207.4	43.4	12.2	20.1	18.9	6.7	NE	2.2	166.8	22.0		

Luna Iunie 1914 a fost caracterizată ca și luna precedentă prin ploi abundente și printr'un timp mai răcoros decât de obicei. Temperatura mijlocie a fost 18.8° c, fiind cu 10.5 sub valoarea normală. Cea mai coborâtă temperatură înregistrată a fost 10.0° la 6, iar cea mai ridicată 28.8° la 24. În general, decada I-a și II-a au fost mai răcoroase, din cauză că în cursul acestor 20 de zile au căzut și cele mai numeroase ploi; așa pe când în prima decadă s'au adunat 98 mm de apă, iar în a doua 62, în a treia de abia s'au adunat 7 mm. Cantitatea totală de apă căzută în cursul acestei luni la București a fost, prin urmare, de 167 mm, pe când valoarea mijlocie dedusă din perioada 1864/1910 este de 89 mm. Această cantitate de apă a căzut în cursul a 18 zile, cea mai abundentă ploaie căzând în ziua de 2 Iunie când s'au adunat 50 mm de apă. Mai în toate aceste zile ploaia a fost însoțită de manifestațiuni electrice. Aceste ploi abundente au fost aduse de numeroasele depresiuni cari au trecut peste țara noastră și au făcut ca în tot regatul timpul să fie răcoros și ploios. Din această cauză presiunea a fost în general coborâtă, atingând în mijlociu 751 mm, pe când valoarea normală este 762 mm (perioada 1881/1910). Sub influența acelorăși depresiuni vântul a suflat mai mult din cadranul de est și în special dela ENE și SSE. Această influență se resimte și în mersul celorlalte elemente meteorologice: nebulositatea a fost mai mare ca de obicei (6.7); numărul zilelor acoperite, noroase și senine fiind respectiv 15, 3 și 2, pe când în mod normal aceste zile sunt în număr de respectiv 7, 14 și 9. Paralel cu mersul nebulosității constatăm că și durata de strălucire a soarelui a fost de 207 ore, pe când normal soarele strălucește la București 272 ore, în cursul lunii Iunie. Odată cu îndreptarea vremii în decada III-a și durata de strălucire a crescut dela 57 ore în mijlociu pentru primele două decade la 93 ore.

MEMBRII DE ONOARE

- ANDRUSSOW NICOLAE, Dr.** Professeur à l'Université, Kiev. (Élu le 8 Mars 1940).
- BERTRARD GARRIEL, Professeur** à la Sorbonne, Rue de Sévres 102 Paris. (Élu le 8 Mars 1940).
- BAEYER, Dr. A. von,** Geheim-Rath, Professeur à l'Université, Arcis-Strasse 1, München. (Élu le 15 Mars 1891).
- BLANCHARD, Dr. R.** Professeur à la Faculté de Médecine. Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- CROOKES, W. O. M. 7,** Kensington Park Gardens, Londres W. (Élu le 5 Avril 1897).
- DEBOVE, Dr.** Professeur, Membre de l'Acad. de Med., Rue la Boétie 53 Paris. (Élu le 8 Mars 1940).
- DUPARC LOUIS,** Professeur à l'Université, École de Chimie, Genève (Élu le 8 Mars 1940).
- ENGLER, Dr. C.** Professeur à l'Université de Karlsruhe. (Élu le 17 Novembre 1909).
- FISCHER, Dr. EMIL,** Geheim-Rath. Professeur à l'Université de Berlin. (Élu le 17 Novembre 1908).
- GLEY EUGENIU, Dr.** Professeur au Collège de France ; Rue Monsieur le Prince 14 Paris ; (Élu le 8 Mars 1940).
- GUYE PHILIP, Dr.** Professeur à l'Université, Ecole de Chimie, Genève. (Élu le 8 Mars 1940).
- HAECKEL, Dr. E.** Professeur à l'Université, Iena. (Élu le 5 Avril 1900).
- HALLER A.** Professeur de chimie organique à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- HÈNEQUI FELIX,** Professeur au Collège de France, Rue Thénard 9 Paris. (Élu le 8 Mars 1940).
- HAUG EMILE,** Professeur de Géologie à la Sorbonne, Rue de Condé 14 Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
- LE CHATELIER HENRI,** Professeur à la Sorbonne, Paris. (Élu le 17 Novembre 1908).
- LIPPMANN, G.** Professeur à la Sorbonne, Membre de l'Institut, Paris. (Élu le 5 Avril 1900).
- LOSANITSCH, SIMA M.** Professeur à l'École royale supérieure, Belgrade. (Élu le 5 Avril 1899).
- PATERNÒ, Dr. E.** Professeur à l'Institut chimique de l'Université, Rome. (Élu le 15 Mars 1891).
- PETROVICI, Dr. M.** Matematicien, Belgrade. (Élu le 30 Juin 1908).
- PICARD, EMILE,** Professeur, Membre de l'Institut, Rue Joseph Bara 2. Paris. (Élu le 27 Sept. 1909).
- RAMSAY, Dr. W.,** Professeur à University-College, Gower-Street, London. (Élu le 5 Avril 1899).
- SUESS, Dr. ED.** Professeur à l'Université, Président de l'Académie des Sciences, Afrikanergasse. Vienne. (Élu le 5 Avril 1900).
- SCHIFF, Dr. Ugo,** Professore di Chimica Generale nel R^o. Istituto di Studii superiori in Firenze. (Eletto il 4 febbraio 1904).
- TSCHERMAK, Dr. Geh.-Hofrath,** Professeur à l'Université de Vienne. Grün-Anastasius-Gasse 60. (Élu le 15 Juillet 1901).
- TECLU N, Dr.** Professeur, Wiener Handels Academie, Wien. (Élu le 27 Sept. 1909).
- WEINSCHENK Dr. ERNEST,** Professeur à la faculté des Sciences, München. (Élu le 29 April 1913).



MEMBRII DE ONOARE AI SOCIETĂȚII DECEDAȚI

MEMBRES D'HONNEUR DÉFUNTS DE LA SOCIÉTÉ

BÉCHAMP, A. Professeur émérite, Docteur en médecine et ès-sciences physiques. Paris. (Élu le 5 Avril 1894).

BERTHELOT, M. Sénateur, Professeur au Collège de France, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

CANNIZZARO, S. Senatore del Regno, Professore, Direttore del Instituto Chimico della R. Università. Roma. (Élu le 15 Mars 1891).

FRIEDEL, CH. Professeur à la Faculté des Sciences, Membre de l'Institut. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

GRIFFITHS, Dr. A. B. Professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brixton-London. (Élu le 5 Avril 1899).

HENRY, Dr. L. Professeur à l'Université, 2 Rue du Manège, Louvain. (Élu le 5 Avril 1899).

HOFMANN, Aug. Wilh. von. Professor. Berlin. (Élu 15 Mars 1891).

KEKULE, A. F. Geh.-Reg.-Rath und Professor. Bonn. (Élu le 25 Nov. 1891).

MENDELEJEFF, Dr. D. Professeur à l'Université de Pétersbourg. (Élu le 5 Avril 1899).

MUNIER-CHALMAS. Professeur à la Sorbonne. Paris. (Élu le 5 Avril 1900).

MASCART, (E). Directeur du Bureau Central Météorologique de France, Professeur au Collège de France. Paris. (Élu le 15 Mars 1891).

UHLIG VICTOR, Dr. Professeur à l'Université, Wien. (Élu le 8 Mars 1910).

BULETINUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE BUCUREȘTI

ANUL XXIII-lea. SEPTEMBRIE—DECEMBRIE 1914 No. 5 și 6.

QUELQUES CONSÉQUENCES ET APPLICATIONS DE NOS FORMULES RELATIVES À LA RÉSONANCE DES LIQUIDES

PAR

D. BUNGETZIANU

—♦—

Dans notre travail : « *Résonance des liquides. Vitesse du son dans les liquides* », publié antérieurement dans le « Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest » ¹⁾ nous avons montré que les liquides compris à l'intérieur des tuyaux solides peuvent *renforcer* un son, qui se propage dans leur masse, c'est-à-dire peuvent *résonner* en présence d'une source sonore extérieure, ou intérieure, de la même manière que les gaz. La longueur de la colonne liquide, qui est comprise entre deux renforcements successifs et que nous nommons *colonne de résonance*, varie selon le liquide et selon le tube solide, qui contient le liquide. Entre cette colonne de résonance y — qui n'est autre chose que la demi-longueur d'onde du son dans la *colonne* liquide — et la longueur d'onde λ du même son dans la *masse* illimitée du liquide, nous avons montré qu'il existe la relation suivante :

$$(f) \quad \lambda^2 = (2y)^2 \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]$$

dans laquelle

$$\begin{cases} a = \frac{2(1+\sigma)10333}{10^6 E \beta} \\ b = 1 - \sigma \\ z = x \left(1 + \frac{x}{2} \right) \end{cases}$$

¹⁾ Voir le « Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest (Roumanie) » Nos 5 et 6, An. 1912, et Nos 2 et 3, An. 1913.

et où β représente le coefficient de compressibilité du liquide exprimé en atmosphères/ m^2 , E le coefficient d'élasticité du tube solide exprimé en $\text{kg}^{\text{r.}}/\text{mm}^2$, x le rapport de l'épaisseur au rayon intérieur de ce tube et σ le coefficient désigné dans la théorie de l'Elasticité sous le nom de *coefficient de Poisson*.

Multiplions les deux membres de cette formule (f) par le nombre de vibrations du son employé. Nous obtenons, en sachant que la vitesse du son est égale à la longueur d'onde multipliée par le nombre de vibrations complètes de son et en désignant par W la vitesse dans la colonne et par V la vitesse dans la masse liquide illimitée, la relation :

$$(h) \quad W^2 = V^2 \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]$$

En admettant maintenant que ces formules (f) et (h) sont exactes, nous allons nous en servir pour en déduire quelques conséquences et en faire quelques applications.

Conséquences

Première conséquence. — Considérons les substances suivantes employées par Wertheim dans ses expériences sur la vitesse du son dans les liquides¹⁾ :

une solution de <i>nitrate de sodium</i>	ayant la dens.	$d = 1,2066$	et la compres.	$10^6 \beta = 29,5$ à $20^{\circ},9$
» » » <i>chlorure de calcium</i>	» » »	$d = 1,4322$	» » »	$10^6 \beta = 20,5$ » $22^{\circ},5$
et de <i>l'alcool absolu</i>	» » »	$d = 0,8097$	» » »	$10^6 \beta = 80,3$ » 4°

et calculons par la formule $w = \frac{V}{U}$ — déduite de (h) et où $U = \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]^{1/2}$ — la vitesse du son que Wertheim aurait dû observer dans les colonnes liquides de ces substances comprises à l'intérieur de ses tuyaux d'orgue d'embouchure A.

Il suffit pour cela de calculer la valeur du facteur U pour cette embouchure et la vitesse V dans la masse liquide pour les substances en question. Or la valeur de ce facteur U a déjà été dé-

¹⁾ Voir le « Bulletin de la Société des Sciences », Bucarest, An. 1912, No. 5, page 234.

terminée pour les expériences de Wertheim à l'occasion de la *seconde vérification* de notre formule (*f*), quand on a trouvé⁴⁾:

$$U = \left[I + \frac{22,6744}{10^6 \beta} \right]^{1/2}$$

et la valeur de la vitesse V se calcule par la formule de Laplace, tant de fois citée :

$$V^2 = \frac{101,3543}{\beta d} \text{ m}$$

En faisant ces calculs et en comparant les vitesses ainsi obtenues avec les vitesses trouvées par Wertheim pour ces substances dans ses tuyaux d'embouchure A, on a le résultat suivant :

SUBSTANCE	Température	Densité	Compressibilité	Vitesse dans la <i>masse</i> li- quide d'après la formule de Laplace	Valeur du facteur $U = \left[\frac{1+a}{1+\frac{b}{2}} \right]^{1/2}$	Vitesse dans la colonne liquide des tubes de Wertheim: d'après <i>notre</i> <i>formule</i>	Vitesse dans la colonne liquide trouvée par Wertheim	Différence entre la vitesse d'après notre formule et la vitesse de Wertheim
	$d =$	$10^6 \beta =$	$V =$	$U =$	$W =$			
Nitrate de sodium.....	$29,9^0$ 1,2066	29,5	1687^m	1,329	$1268,86^m$	1374^m	$- 105,14^m$	
Chlorure de calcium.....	$22,5^0$ 1,4322	20,5	$1857,98^m$	1,45123	$1280,3^m$	1554^m	$- 273,7^m$	
Alcool absolu.....	4^0 0,8097	80,3	$1258,54^m$	1,13242	$1102,54^m$	966^m	$+ 136,54^m$	

On voit que les différences entre les vitesses du son pour les colonnes de ces substances dans les tuyaux de Wertheim obtenues par *notre formule* et les vitesses données par *Wertheim* pour les mêmes substances sont bien trop grandes. Comme nous admettons que notre formule est exacte, il s'en suit que les nombres donnés par Wertheim pour les substances en question sont erronés et donc inacceptables. C'est pourquoi, entre autres raisons, nous avons exclu ces substances de nos discussions faites dans la *première partie* de ce travail et relatives aux observations de ce physicien²⁾.

¹⁾ Voir le «Bullet. de la Soc. des Sciences», Bucarest, An. 1913, Nos 2 et 3, pag. 195 et 196.

[illegible]

On verrait par un calcul analogue que la vitesse dans la colonne liquide indiquée par Wertheim pour l'eau à 50° degrés de température et comprise dans ses tuyaux d'orgue est aussi erronée.

Seconde conséquence. — Mettons pour abréger la notation :

$$(1) \quad k = \frac{2(1+\sigma)10333}{10^6 E} \left(1 + \frac{b}{z}\right)$$

On voit alors qu'on peut écrire :

$$a \left(1 + \frac{b}{z}\right) = \frac{k}{\beta}$$

et par conséquent

$$(2) \quad U = \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z}\right)\right]^{1/2} = \left[1 + \frac{k}{\beta}\right]^{1/2}$$

d'où

$$(3) \quad \lambda^2 = (2y)^2 \left[1 + \frac{k}{\beta}\right]$$

On remarque que la quantité k ne dépend que de la nature et des dimensions du tube de l'expérience, tandis que β — coefficient de compressibilité — dépend seulement du liquide.

Supposons maintenant que nous avons déterminé avec un tube T et pour un son donné les colonnes de résonance y et y_1 dans deux liquides différents L et L_1 de compressibilité β et β_1 . Nous avons, en désignant par λ et λ_1 les longueurs d'onde dans les masses de ces deux liquides, et en remarquant que le paramètre k , qui ne dépend que du tube, garde la même valeur pour les deux liquides :

$$(4) \quad \begin{cases} \lambda^2 = (2y)^2 \left[1 + \frac{k}{\beta}\right] \\ \lambda_1^2 = (2y_1)^2 \left[1 + \frac{k}{\beta_1}\right] \end{cases}$$

Prenons ensuite un second tube T^1 et faisons avec lui des expériences sur les mêmes liquides L et L_1 et pour le même son que précédemment. En désignant par y^1 et y_1^1 les colonnes de résonance observées dans ces liquides, pris dans le même ordre, et par k^1 la valeur du paramètre (1) pour ce second tube et en remar-

quant que les longueurs d'onde dans les *masses* de nos liquides sont les mêmes que dans la première expérience, on a :

$$(5) \quad \begin{cases} \lambda^2 = (2y')^2 \left[1 + \frac{k}{\beta} \right] \\ \lambda_1^2 = (2y_1')^2 \left[1 + \frac{k_1}{\beta_1} \right] \end{cases}$$

Formons le rapport des égalités (4) relatives au premier tube et extrayons en même temps la racine carrée ; nous avons :

$$(6) \quad \frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{y}{y_1} \left[\frac{1 + \frac{k}{\beta}}{1 + \frac{k_1}{\beta_1}} \right]^{1/2}$$

d'où

$$(7) \quad \frac{y}{y_1} = \frac{\lambda}{\lambda_1} \left[\frac{1 + \frac{k}{\beta_1}}{1 + \frac{k}{\beta}} \right]^{1/2}$$

ou bien, parce que le rapport des longueurs d'onde correspondant au même son est égal au rapport des vitesses :

$$(8) \quad \frac{W}{W_1} = \frac{V}{V_1} \left[\frac{1 + \frac{k}{\beta_1}}{1 + \frac{k}{\beta}} \right]^{1/2}$$

V et V_1 désignant les vitesses dans la *masse* et W et W_1 les vitesses dans la *colonnie* de nos deux liquides.

On obtient de même des égalités (5) relatives au second tube T^1 les relations analogues :

$$(9) \quad \frac{\lambda}{\lambda_1} = \frac{y^1}{y_1^1} \left[\frac{1 + \frac{k^1}{\beta}}{1 + \frac{k^1}{\beta_1}} \right]^{1/2}$$

et

$$(10) \quad \frac{W^1}{W_1^1} = \frac{V}{V_1} \left[\frac{1 + \frac{k^1}{\beta_1}}{1 + \frac{k^1}{\beta}} \right]^{1/2}$$

On voit de la formule (8) que le rapport $\frac{W}{W_1}$ des vitesses du son observées dans les *colonnes* de deux liquides compris dans un même tube T n'est pas égal au rapport $\frac{V}{V_1}$ des vitesses dans les *masses* de ces deux liquides. L'un de ces rapport est égal à

d'où l'on déduit le rapport :

$$(13) \quad \rho^2 = \left(\frac{y^1}{y} \right)^2 = \frac{1 + \frac{k}{\beta}}{1 + \frac{k^1}{\beta}}$$

qui constitue une relation entre les colonnes de résonance du même liquide L dans deux tubes différents T et T¹, à l'aide de laquelle on peut trouver l'une de ces colonnes comprise dans un tube, en connaissant la colonne comprise dans l'autre.

En considérant, ensuite, les secondes égalités des mêmes relations (4) et (5), on déduit aussi le rapport :

$$(14) \quad \rho_1^2 = \left(\frac{y^1}{y_1} \right)^2 = \frac{1 + \frac{k}{\beta_1}}{1 + \frac{k^1}{\beta_1}}$$

En faisant la différence de ces deux rapport, on trouve :

$$(15) \quad \rho^2 - \rho_1^2 = \frac{\left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta_1} \right) (k - k^1)}{\left(1 + \frac{k^1}{\beta} \right) \left(1 + \frac{k^1}{\beta_1} \right)}$$

Admettons maintenant que $k > k^1$; alors on voit, d'après (13), que $y^1 > y$, c'est-à-dire que la colonne de résonance du premier liquide L dans le second tube T¹ est plus grande que la colonne de résonance du même liquide dans le premier tube T. Cette remarque se vérifie pour toutes nos expériences ¹⁾.

Admettons aussi que $\beta > \beta_1$, c'est-à-dire que le premier liquide L a une compressibilité plus grande que le second L₁. Cette condition s'exprime aussi par l'inégalité :

$$\frac{1}{\beta} < \frac{1}{\beta_1}.$$

Si ces deux conditions : $k > k^1$ et $\beta > \beta_1$ sont remplies à la fois, on voit de (15) que :

(16) $\rho_1 > \rho$, ou, ce qui est la même chose : (17) $\frac{y^1}{y_1} > \frac{y^1}{y}$,
c'est-à-dire que le rapport des colonnes de résonance du second liquide L₁ dans les deux tubes T¹ et T est plus grand que

¹⁾ Voir le tableau du «Bulletin de la Société des Sciences», Bucarest. An. 1913, Nos 2 et 3, page 204.

On voit, d'abord, de ces résultats, que $k > k^1$ c'est-à-dire que, d'après (13), la colonne de résonance de l'eau dans le tube de Wertheim aurait été plus petite que dans notre tube I_5 pour notre source sonore Sol_5 et donc pour toute autre source et on trouve, ensuite, toujours pour l'eau, le rapport :

$$(18) \quad \rho = \frac{v^4}{y} = \left| \frac{1 + \frac{k}{\beta}}{1 + \frac{k^1}{\beta}} \right|^{1/2} = \frac{1,2167}{1,0722} = 1,1344.$$

Considérons après cela une solution de *chlorure de calcium* de densité $d=1,4322$ et de compressibilité $\beta=10^{-6}20,5$ à $22^0,5$, comme celle des expériences de Wertheim, et prenons le rapport $\rho_1 = \frac{v_1^4}{y_1}$ des colonnes de résonance que donnerait cette solution dans notre tube I_5 et dans le tube de Wertheim d'embouchure A. Or, ce rapport étant égal au rapport des vitesses du son dans ces colonnes, on peut écrire :

$$(19) \quad \rho_1 = \frac{W_1^4}{W_1}$$

W_1 et W_1 étant les vitesses dans la colonne de cette solution comprise respectivement dans notre tube I_5 et dans le tube de Wertheim.

Comparons maintenant ce rapport ρ_1 correspondant à la solution de *chlorure de calcium* au rapport précédent ρ correspondant à l'eau distillée à 15^0 .

Puisque la compressibilité de cette solution de chlorure de calcium, $\beta_1=10^{-6}20,5$, est plus petite que la compressibilité de l'eau distillée à 15^0 , $\beta=10^{-6}47,2$, on voit que la condition d'en haut $\beta > \beta_1$ est remplie à côté de l'inégalité $k > k^1$. Il s'en suit alors que :

$$\rho_1 > \rho$$

ou, en remplaçant ρ_1 et ρ par leurs valeurs de (18) et (19), que :

$$(20) \quad \frac{W_1^4}{W_1} > 1,1344.$$

Il résulte de là que la vitesse W_1 dans la colonne du chlorure de calcium observée dans le tube de Wertheim doit satisfaire à la condition :

$$(21) \quad W_1 < \frac{W_1^4}{1,1344}$$

où W_1 représente, comme on vient de le dire, la vitesse dans la même solution observée dans la colonne de notre tube I_5 . Or la valeur de cette dernière vitesse, calculée par notre formule initiale $W_1 = \frac{V_1}{U_1}$ — où la vitesse dans la masse de chlo-

rure de calcium est $V_1 = 1858^m$ et le facteur $U_1 = 1,1602$ — se trouve $W_1 = 1601^m$). Il vient donc :

$$W_1 < \frac{1601}{1,1344}$$

ou, en effectuant la division :

$$(22) \quad W_1 < 1411^m$$

Cela veut dire que la vitesse observée par Wertheim dans ses tuyaux d'embouchure A aurait dû être pour la solution de *chlorure de calcium* inférieure à 1411^m . Or la vitesse donnée par Wertheim pour cette solution est égale à 1554^m , c'est-à-dire de beaucoup supérieure au nombre exigé par cette condition-ci. Le nombre de Wertheim est donc erroné et par conséquent inacceptable ²⁾.

On pourrait voir par une discussion analogue que les vitesses indiquées par Wertheim pour la solution de *nitrate de sodium* dans les colonnes de ses tuyaux d'orgue et pour *l'eau* à 50^0 sont aussi *erronées*, tandis que les vitesses données pour les solutions de *chlorure de sodium* et de *carbonate de sodium* sont assez *exactes*.

Quatrième conséquence. Notre formule (f) peut nous servir pour déterminer *à priori*, par le calcul, la colonne de résonance y pour un liquide et un tube donnés, en connaissant les autres éléments qui entrent dans cette formule et qui correspondent au liquide et au tube considérés.

Tirons, en effet, de cette formule (f) la valeur de la colonne de résonance.

¹⁾ La vitesse $V_1 = 1858^m$ dans la masse de cette solution de *chlorure de calcium* se trouve calculée dans la *Première conséquence* de notre formule fondamentale, exposée plus haut.

La valeur du facteur U_1 pour la même solution et pour notre tube I_5 se calcule d'après la formule : $U^1 = \left(1 + \frac{k^1}{\beta_1}\right)^{1/2}$, où l'on a : $k^1 = \frac{7,09376}{10^6}$ et $\beta_1 = 10^{-6}20,5$.

Avec ces nombres on trouve $U_1 = 1,1602$.

²⁾ C'est sur ces conséquences-ci de notre formule théorique que s'appuient surtout les conclusions de nos discussions des pages 243 et les suivantes du No. 5 du « Bulletin de la Société des Sciences », Bucarest, An. 1912, comprise dans la 1-ère partie de notre travail.

Nous avons :

$$(g) \quad y = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{\left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]^{1/2}}$$

$$\text{où } \begin{cases} a = \frac{2(1+\sigma)10333}{10^6 \beta E}, \text{ en kg.r./mm}^2 \\ b = 1 - \sigma \\ z = x \left(1 + \frac{x}{2} \right) \end{cases}$$

Tout ce qui entre dans le second membre de cette formule (g) nous sera connu, si nous connaissons la compressibilité β et la densité d du liquide, de même que les constantes x et E du tube de l'expérience.

Nous pouvons, en effet, déduire, d'abord, la longueur d'onde λ pour un son, dont le nombre n de vibrations nous est donné, par la formule :

$$(1) \quad \lambda = \frac{V}{n}$$

où la vitesse V du son dans la masse liquide se calcule, en mètres, par la formule de Laplace :

$$(2) \quad V^2 = \frac{10,333 \times 9,8088}{\beta d} = \frac{101,3543}{\beta d}$$

et, ensuite, nous pouvons déterminer pour le tube, dont nous allons nous servir à l'expérience, le rapport x de l'épaisseur de la paroi au rayon intérieur et le coefficient d'élasticité E par le procédé indiqué antérieurement. Nous avons ainsi tous les éléments qui se trouvent dans le second membre de cette formule (g), où nous prenons, comme toujours, $\sigma = \frac{1}{4}$, et nous pouvons, par conséquent, *calculer à priori*, la longueur de la colonne de résonance y , que devrait donner notre liquide dans le tube et pour le son considérés.

Faisons, après cela, une expérience avec ce tube dans le liquide en question et comparons la valeur de la colonne de résonance ainsi trouvée avec la valeur calculée. D'après le résultat obtenu on jugera aussi de l'exactitude de la formule.

Toutes les expériences faites par nous dans ce but ont montré qu'entre ces deux valeurs il y a toujours une concordance remarquable.

Nous en citerons ici deux, faites sur l'eau distillée à $21^0,5$, avec deux tubes de verre, pris au hasard et ayant, par conséquent, une provenance et une composition quelconque.

Voici les calculs et les résultats de l'expérience pour ces deux tubes :

Premier tube

Données des mesures et résultats des formules.

Longueur totale du tube en verre $l = 1232^{\text{mm}}$.

Rapport x de l'épaisseur au rayon intérieur $x = 0,1269$

d'où $z = x \left(1 + \frac{x}{2}\right)$ $z = 0,13495$

Distance entre deux nœuds dans l'expérience des vibr. long.

du tube $d = 82,233^{\text{mm}}$.

Température de l'air vibrant dans l'intérieur du tube «à pou-

dre» de Kundt $t = 21^0,5$

Température du thermomètre *humide* dans l'air de ce tube . $t' = 13^0,7$

Pression barométrique. $H = 742,6^{\text{mm}}$.

Tension f' de la vapeur d'eau à $13^0,7$, exprimée en mm. de

mercure $f' = 11,6$

Tension f de la vapeur d'eau qui se trouve dans l'air vibrant

du tube, calculée d'après la formule :

$$f = f' - 0,00079(t - t')H. \quad . \quad . \quad . \quad f = 7,03^{\text{mm}}$$

Vitesse du son dans l'air du tube «à poudre», calculée à

l'aide de ces données, d'après la formule :

$$v = 330,6 \left(1 + \alpha t\right)^{1/2} \left(1 + 0,19 \frac{f}{H}\right) \quad . \quad . \quad . \quad v = 344,013^{\text{m}}$$

Vitesse du son produit par des vibr. longit. dans le tube de

verre, à $21^0,5$ calculée, d'après la formule :

$$V = v \frac{l}{d} \quad . \quad . \quad . \quad V = 5154^{\text{m}}$$

v , l et d ayant les valeurs précédentes.

Densité du verre dont ce tube est fabriqué — déterminée pour

un fragment de ce tube, à la tempér. de $21^0,5$ $d = 2,4768$

Coefficient d'élasticité de ce tube, déterminé à l'aide de ces données par la formule :

$$E = V^2 \frac{d}{g} \dots \dots \dots E = 6707,55 \text{ kgr/mm}^2$$

Coefficient de compressibilité de l'eau distillée à 21⁰,5 en

$$\text{atm./m}^2 \dots \dots \dots \beta = 10^{-6} \times 46,6$$

Densité de l'eau à la temp. de 21⁰,5 d = 0,99793

Vitesse du son dans la masse liquide, à 21⁰,5, d'après la formule de Laplace :

$$V^2 = \frac{101,354}{\beta d} \dots \dots \dots V = 1476 \text{ m.}^34$$

Nombre de vibrations complètes de la source sonore Sol₅. . n = 1560^{v.c.}

Demi longueur d'onde de ce son dans la masse liquide, d'après la formule :

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{V}{2n} \dots \dots \dots \frac{\lambda}{2} = 473,18 \text{ mm.}$$

Avec ces données on obtient successivement pour les quantités qui entrent dans le second membre de notre formule (g), et pour $\sigma = 0,25$:

$$1 + \frac{b}{z} = 1 + \frac{0,75}{0,13495} = 6,5576$$

$$a = \frac{2(1 + \sigma) 10333}{10^6 \beta E} = 0,082645$$

$$\text{d'où} \quad 1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) = 1,541953$$

et par conséquent :

$$U = \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]^{1/2} = 1,24173$$

En calculant, maintenant, la valeur de la colonne de résonance par la formule d'en haut

$$y = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{U}$$

on trouve :

$$y_{\text{cal.}} = \frac{473,18}{1,2417} = 381,1 \text{ mm.}$$

Or, l'expérience donne pour le même tube de verre avec de l'eau distillée à $21^0,5$:

$$y_{\text{obs.}} = 381,5$$

c'est-à-dire une valeur presque identique.

Second tube

Données des mesures et résultats des formules :

Longueur totale du tube. $l = 1400^{\text{mm}}$.

Rapport x de l'épaisseur de la paroi au rayon intérieur . $x = 0,3126$

Valeur de $z = x \left(1 + \frac{x}{2}\right)$ $z = 0,36146$

Distance entre deux noeuds dans l'expérience des vibrations longitudinales du tube $d = 89^{\text{mm}}$.

Vitesse du son dans l'air du «tube à poudre», calculée d'après la formule indiquée plus haut. $v = 344,518^{\text{m}}$.

Vitesse du son par vibrations longitudinales dans le tube de verre destiné à l'expérience de résonance dans le liquide,

déterminée à $21^0,5$, d'après la formule $V = v \frac{l}{d}$. . $V = 5424^{\text{m}},8$

Densité du verre de ce tube à la température de $21^0,5$. . $d = 2,5556$

Coefficient d'élasticité de ce tube pour la température

de $21^0,5$ $E = 7652,2$ en kgr./mm^2

Vitesse du son dans la masse de l'eau distillée à $21^0,5$ et

demi-longueur d'onde dans cette masse pour la source

sonore Sol₅ les mêmes que celles d'en haut, à savoir : $V = 1476,34$

et $\frac{\lambda}{2} = 473,18$

Avec ces données on trouve successivement :

$$1 + \frac{b}{z} = 1 + \frac{0,75}{0,3126} = 3,07492$$

$$a = \frac{2(1+g)10333}{10^6 g E} = 0,072444$$

et

$$1 + a \left(1 + \frac{b}{z}\right) = 1,22276$$

d'où

$$U = \left[1 + a \left(1 + \frac{b}{z}\right)\right]^{\frac{1}{2}} = 1,1055$$

quand on obtient, par notre formule (g), pour la colonne de résonance respective :

$$y_{\text{cal.}} = \frac{473,18}{1,1055} = 428^{\text{mm.}}$$

valeur presque égale à celle que fournit aussi l'expérience et qui est :

$$y_{\text{obs.}} = 428,4^{\text{mm.}}$$

On remarque, que la densité et le coefficient d'élasticité, de même que le rapport de l'épaisseur de la paroi au rayon intérieur, pour ce second tube de verre, ont des valeurs bien différentes de celles qui correspondent au premier tube et cependant la concordance entre les colonnes de résonance *observées* et les colonnes *calculées* est pour les deux tubes aussi satisfaisante que possible.

Ces résultats, qui confirment à nouveau l'exactitude de notre formule ¹⁾, constituent, en même temps, une *vérification expérimentale* de la *formule de Laplace*, dont nous nous sommes servis pour la détermination de λ , et nous montrent aussi la possibilité d'obtenir avec la plus grande précision la longueur d'onde — et donc la vitesse du son — dans une colonne liquide comprise à l'intérieur d'un tuyau solide donné, sans faire aucune expérience de résonance — ce qui était le but principal de nos recherches.

Applications

En combinant notre formule (h) avec la formule de Laplace relative à la vitesse du son dans les liquides, nous avons trouvé précédemment ²⁾ l'expression suivante pour le coefficient de compressibilité d'un liquide soumis à nos expériences de résonance :

$$(i) \quad \beta = \left[\frac{g}{\left(\frac{2\pi y}{10^3} \right)^2 \cdot d} - \frac{2(1+\sigma)}{10^3 \cdot E} \left(1 + \frac{1-\sigma}{z} \right) \right] 10,333$$

où g représente l'intensité de la gravitation exprimée en mètres d la densité du liquide, n le nombre de vibrations de la source

¹⁾ La formule pour le calcul de la colonne y peut prendre aussi la forme :

$$y = \frac{10^3}{2n} \left[\frac{101,354}{d \left[\beta + \frac{2(1+\sigma) \cdot 10333}{10^6 E} \left(1 + \frac{b}{z} \right) \right]} \right]^{1/2} \text{ en mm.}$$

qu'on obtient en éliminant λ et V entre les équations (g), (1) et (2) qui figurent au commencement de cette *quatrième conséquence*. Nous avons cependant gardé notre formule (g) sans lui faire subir cette modification, parce que nous connaissions déjà la grandeur de la longueur d'onde λ pour notre liquide et nous avons pu ainsi l'utiliser directement dans nos calculs.

²⁾ Voir le « Bulletin de la Société des Sciences », Bucarest, An. 1913, Nos 2 et 3, page 206.

sonore, y la colonne de résonance exprimée en mm., E le coefficient d'élasticité du tube solide exprimé en $\text{kg}r./\text{mm}^2$ et β le coefficient de compressibilité du liquide en atmosphères sur m^2 , σ et z ayant leurs significations habituelles.

Cette formule (i) est de la forme :

$$(j) \quad \beta = \frac{A}{d \cdot y^2} - B$$

où

$$(k) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \frac{10,333 \times g}{\left(\frac{2n}{10^3}\right)^2} \\ \text{et} \\ B = \frac{2(1+\sigma)10,333}{10^3 \cdot E} \left(1 + \frac{1-\sigma}{z}\right). \end{array} \right.$$

Pour notre source sonore Sol_5 , dont le nombre de vibrations doubles est $n = 1560$, et pour notre tube de verre I_5 , pour lequel nous avons $E = 6718 \text{ kg}r./\text{mm}^2$ et $z = 0,88778^1$, ces quantités A et B deviennent, en prenant $\sigma = 0,25$ et $g = 9^m,8088$:

$$(l) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 10,411975 \\ B = 10^{-6} \times 7,0939 \end{array} \right.$$

quand on a pour le coefficient de compressibilité la valeur :

$$(m) \quad \beta = \frac{10,411975}{d \cdot y^2} - 10^{-6} \times 7,0939.$$

Nous allons appliquer maintenant cette formule (m) d'abord à la détermination des coefficients de *compressibilité* de quelques *solutions salines* et ensuite à l'étude de la *variation de la compressibilité* et de la *vitesse du son* dans l'eau distillée avec la température.

Première application

Considérons une solution de *chlorure de calcium* ayant 40,99⁰/₀ de sel, à laquelle correspond la densité $d = 1,417$, à 15⁰,8 et dont le coefficient de compressibilité, déterminé par Grassi, est $\beta = 10^{-6} \cdot 20,7$ et proposons nous de calculer le même coefficient à l'aide de notre formule précédente (m).

¹⁾ Voir le tableau du «Bulletin de la Société des Sciences», Bucarest, An. 1913, Nos 2 et 3, page 204.

Nous ne connaissons pas la colonne de résonance y que cette solution aurait dans notre tube I_5 et pour la source sonore Sol_5 , car nous n'avons fait aucune expérience de résonance avec ce liquide. Nous pouvons toute fois déterminer cette colonne de la manière suivante. Nous avons vu à l'occasion de nos expériences sur les *solutions salines* que la colonne de résonance d'une telle solution est liée à la concentration par la relation ¹⁾ :

$$(1) \quad y^2 = \alpha^2 + \beta x^2$$

où α représente la colonne de résonance de l'eau distillée à la température de la solution, x la concentration de cette solution et β un facteur *indépendant* de la température et de la concentration et qui ne dépend, pour un même tube, que de la nature du sel contenu dans la solution ³⁾.

Pour les solutions de *chlorure de calcium* de différentes concentrations sur lesquelles nous avons expérimenté la valeur de ce dernier facteur α a été trouvée :

$$(2) \quad \beta = 189613,6^4)$$

Cette valeur, qui dépend seulement de la nature du sel, convient aussi à notre solution actuelle.

La colonne de résonance α pour l'eau distillée à la température de $15^0,8$, qui est la température de notre solution de chlorure de calcium, se trouve, d'après nos expériences et notre formule de la page 456 du «Bull. de la Soc. des Sc.», Bucarest. An. 1912, No. 6 :

$$(3) \quad \alpha = 437,9 \text{ mm.}$$

Enfin, la concentration étant la différence entre la densité $d = 1,417$ de la solution et la densité de l'eau distillée à la température de $15^0,8$ correspondant à cette solution, sera, en sachant que cette dernière densité est, d'après les tables de Rossetti $e = 0,99905$:

$$x = d - e = 0,41795.$$

¹⁾ Voir le «Bulletin de la Société des Sciences», Bucarest. An. 1912 No. 6, page 477.

²⁾ Les lettres β et x qui entrent dans cette formule et qui y représentent un facteur constant et la concentration ont été employées jusqu'ici, et le seront encore, pour désigner aussi le coefficient de compressibilité et le rapport de l'épaisseur du tube solide au rayon intérieur. Il faut se garder de confondre ces deux sortes de significations.

³⁾ Loco citato, page 479.

⁴⁾ „ „ „ 478.

Avec ces données on a successivement :

$$\alpha^2 = 191756,41$$

$$\beta x = 79249,00412$$

et
$$y^2 = \alpha^2 + \beta x = 271005,4141$$

qui est le carré de la colonne de résonance que nous aurions obtenue, si nous nous avions expérimenté sur la solution en question de chlorure de calcium, dans le tube et avec la source sonore indiqués ci-dessus et d'où l'on déduit le produit :

$$y^2 d = 384014,61$$

En introduisant ce dernier produit dans notre formule d'en haut (m) et en effectuant les calculs qui y sont indiqués, nous trouvons pour le coefficient de compressibilité :

$$\beta = \frac{A}{y^2 d} - B = \frac{10,411978}{384014,61} - 10^{-6} \times 7,0939$$

c'est-à-dire :

$$\beta = 10^{-6} \cdot 20,02.$$

Or, la valeur trouvée par Grassi pour le même coefficient est :

$$\beta = 10^{-6} \cdot 20,7.$$

On voit que ces deux valeurs concordent d'une manière très satisfaisante.

Deuxième application

Considérons, en second lieu, une solution de *chlorure de sodium* ayant 15,32⁰/₁₀ de sel, à laquelle correspond la densité $d = 1,123$, à 18⁰,5, et qui a, d'après Grassi, le coefficient de compressibilité $\beta = 10^{-6} \cdot 32,1$.

Calculons aussi par notre formule (m) ce coefficient. Nous procédons comme dans le cas précédent. Pour déterminer la colonne de résonance de cette solution dans notre tube I_5 et pour le son Sol_5 nous nous servons de la même relation que plus haut :

$$y^2 = \alpha^2 + \beta x$$

où α représentera la colonne de résonance de l'eau distillée à la température de 18⁰,5 de la solution, x la concentration et β un

coefficient indépendant de la température et de la concentration et dépendant seulement de la nature du sel contenu dans la solution.

Dans nos expériences sur les solutions de *chlorure de sodium* la valeur de ce dernier coefficient a été trouvée ¹⁾ :

$$\beta = 319428,2$$

La colonne de résonance de l'eau distillée à la température de 18°,5, d'après nos expérience et notre formule de la page 142 est :

$$\alpha = 440,3 \text{ mm.}$$

Enfin, la concentration étant la différence entre la densité $d = 1,123$ de la solution et la densité $e = 0,998557$ de l'eau distillée à 18°,5, sera :

$$x = d - e = 0,124443.$$

Avec ces nombres on trouve successivement :

$$\alpha^2 = 193864,09$$

$$\beta x = 39750,6035$$

$$y^2 = 233614,6935$$

et

$$y^2 d = 262349,28.$$

En introduisant ce dernier produit dans notre formule (m), nous obtenons pour le coefficient de compressibilité :

$$\beta = \frac{A}{y^2 d} - B = \frac{10.411975}{262349,28} - 10^{-6} \cdot 7,0939 = 10^{-6} \cdot 32,6$$

c'est-à-dire presque la même valeur que celle donnée par Grassi :

$$\beta = 10^{-6} \cdot 10.32,1$$

— La concordance des valeurs de la compressibilité de ces substances déterminées à l'aide de notre formule (i) avec les valeurs données par la mesure directe, malgré toutes les petites erreurs inévitables qui accompagnent la détermination des quantités E , n , x , σ , qui entrent dans le calcul, constitue une *nouvelle vérification expérimentale*, non seulement pour nos formules, mais aussi pour la *formule de Laplace*, car la relation (i) est, comme on l'a vu, le résultat de la combinaison de la formule de Laplace et de notre formule initiale (f), et toute vérification expérimentale apportée à la formule (i) constitue, en même temps, une vérification des deux

¹⁾ Voir le « Bulletin de la Société des Sciences », Bucarest. An. 1912, No. 6, page 478.

relations d'où cette formule résulte. C'est là un des résultats de notre méthode, qui mérite d'être signalé.

Troisième application

Comment varie la *compressibilité de l'eau distillée* avec la *température*?

Pour répondre à cette question nous rappellerons d'abord — ce que nous avons établi ailleurs ¹⁾ — que la colonne de résonance de l'eau distillée contenue dans un tube de verre croît avec la température et que la longueur y de cette colonne peut être rendue en fonction de la température t par la formule empirique :

$$(l) \quad y = a + bt + ct^2 - dt^3$$

$$\text{où} \quad \begin{cases} a = 422,4 \\ b = 0,901 \\ c = 0,0052 \\ d = 0,00015 \end{cases}$$

pour notre tube de verre I_5 .

Les résultats de cette formule sont d'un accord très satisfaisant avec ceux de l'expérience pour les températures comprises entre 0^0 et 40^0 , où elle a pu être vérifiée. Admettons que cet accord se maintienne aussi à des températures plus élevées. Nous avons vu alors que cette colonne y admet un *minimum* pour la température $t = -34^0,6$ — ce qui n'a aucun sens pour nous — et un *maximum* pour la température :

$$t = 57^0,77.$$

La valeur de la colonne correspondant à ce maximum est :

$$y_{\max.} = 462,88 \text{ mm.}$$

On voit donc qu'à partir de 0^0 jusqu'à $57^0,77$ la colonne de résonance de l'eau dans notre tube I_5 croît continuellement pour commencer ensuite à décroître pour des températures supérieures à cette dernière.

Reprenons maintenant notre formule d'en haut relative à la compressibilité des liquides :

$$(j) \quad \beta = \frac{A}{y^2 \cdot d} - B$$

¹⁾ Voir le «Bulletin de la Société des Sciences», Bucarest. An. 1912, No. 6, pages 456—458.

où les quantités A et B sont, dans le cas général :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{9,8088 \times 10,333}{\left(\frac{2n}{10^3}\right)^2} \\ \text{et} \\ B = \frac{2(1+\sigma)10,333}{10^3 \cdot E} \left(1 + \frac{1-\sigma}{z}\right)^{1)} \end{array} \right.$$

On remarque que la quantité A peut être regardée comme une constante numérique, indépendante de la température, tant que le nombre n des vibrations de la source sonore reste invariable pendant que la température dans la colonne liquide varie—ce qui est toujours possible d'obtenir par un dispositif convenable.

Dans le paramètre B l'expression $z = x\left(1 + \frac{x}{2}\right)$ reste invariable, quand la température change. En effet, le rapport x de l'épaisseur de la paroi du tube au rayon intérieur, qui entre dans cette expression, dépend seulement du rapport des deux rayons—intérieur et extérieur—du tube et les variations de ces rayons, produites par la dilatation thermique, qui laisse le tube semblable à lui-même, sont proportionnelles aux longueurs de ces rayons, de sorte que le rapport de ces longueurs garde la même valeur. Le coefficient d'élasticité E du tube de *verre* varie, d'après les expériences de Grassi ²⁾, d'une manière insensible entre 0^0 et 53^0 ; on peut donc admettre que ses variations restent encore inappréciables aussi pour des températures supérieures et peu éloignées de cette dernière. Le coefficient σ de Poisson, enfin, rapport de la contraction transversale à l'augmentation longitudinale du tube sous l'action de l'unité de poids sur l'unité de surface, est pour le verre à peu près constant et égal à 0,25 à différentes températures. Il résulte de tout cela que la quantité B peut être regardée comme invariable par rapport à la température, pour le même tube de verre.

Si donc nous considérons maintenant les quantités A et B comme constantes dans notre formule ci-dessus (j), nous voyons que la compressibilité β ne dépend que du produit $y^2 d$ du carré de la colonne de résonance par la densité de liquide. Si ce produit croît avec la température, β décroît, et réciproquement. Voyons la variation de ce produit.

¹⁾ On remarque que cette lettre B représente la même quantité que celle que nous avons désignée plus haut par k .

²⁾ *Annales de Chimie et Physique*, T. 31, page 475. An. 1851.

Dans l'intervalle de 0° à 4° la densité d de l'eau croît, de même que la colonne de résonance y ; donc le produit y^2d *croît* et par conséquent β *décroît*.

Après avoir passé par son *maximum* à la température de $57^{\circ},77$, la colonne y décroît, et la densité d , qui diminue constamment après 4° , décroît aussi; donc le produit y^2d *décroît* et β *croît*.

On voit donc que le produit y^2d , considéré comme une fonction de la température, *croît* entre 0° et 4° et *décroît* après $57^{\circ},77$; il doit alors passer nécessairement par un *maximum* dans cet intervalle entre 4° et $57^{\circ},77$, quand β doit passer un *minimum*.

Comme nous ne connaissons pas pour l'eau la fonction d de la température, nous allons calculer ce produit y^2d de proche en proche pour différents degrés de chaleur et voir où est le moment, où il passe par un maximum.

Voici dans ce tableau le résultat de ce calcul pour notre tube de verre I_5 , où l'on a inscrit aussi la valeur de la compressibilité surtout au voisinage de son *minimum*, en tenant compte des valeurs

$$A = 10,411975$$

$$B = 10^{-6}.7,0939$$

correspondant à ce tube et pour la source sonore Sol_5 .

TEMPÉRATURE	Densité d	Colonne de résonance y	Produit y^2d	Compressibilité d'après la fo- mule $\beta = \frac{A}{y^2d} - B$
				$10^6\beta =$
0° . . .	0,99987	422,4 mm.	178398,7	51,269
4° . . .	1,0000	425,8	181305,6	50,334
10° . . .	0,999747	432,	186576,7	48,711
20° . . .	0,998259	441,3	199406,6	46,460
40° . . .	0,99235	457 16	207396,4	43,109
50° . . .	0,98819	461,70	210649,4	42,277
54° . . .	0,98627	462,59	211058,7	42,2382
55° . . .	0,98578	462,73	211074,3 max.	42,2346 min.
56° . . .	0,98530	462,82	211053,5	42,2394
57° . . .	0,98482	462,87	210999,0	42,252
$57^{\circ},77$. .	0,98444	462,88 ₅ max.	210928,6	42,269
60° . . .	0,98338	462,78	210606,0	42,344
70° . . .	0,97794	459,50	206482,5	43,332
80° . . .	0,97194	450,96	197658,5	45,583
90° . . .	0,96556	436,26	183768,1	49,564

On voit de ce tableau que le produit y^2d passe par un *maximum* pour la température

$$t = 55^0$$

la valeur de ce *maximum* étant $y^2d = 211074,3$.

La *compressibilité* qui décroît constamment à partir de 0^0 —comme il a été montré plus haut et comme il ressort aussi des chiffres de ce tableau—passe donc pour la même température de 55^0 par un *minimum*, qui est :

$$\beta_{\min.} = 10^{-6}42,23.$$

C'est-là le résultat de nos expériences de résonance et de nos formules (l) et (j). Amagat avait trouvé par des mesures directes que la compressibilité de l'eau distillée admet effectivement un *minimum* et il avait placé ce minimum vers 50^0 . Plus tard les physiiciens Vicentini et Avenarius et leurs collaborateurs trouvent, toujours par des mesures expérimentales, que ce *minimum* a lieu à 61^0 , c'est-à-dire à une température bien plus élevée ¹⁾. On voit que notre chiffre de 55^0 obtenu pour le même *minimum*, par une voie tout à fait nouvelle, donne une température intermédiaire entre celles qui ont été indiquées par ces habiles expérimentateurs.

Quatrième application

Comment varie la *vitesse* du son dans la *masse* de l'eau distillée avec la *température* ?

D'après la formule de Laplace :

$$V^2 = \frac{101,3543}{\beta d}$$

qui donne la vitesse du son dans une *masse* liquide, on voit que la variation de cette vitesse avec la température dépend de la variation du produit βd du coefficient de compressibilité par la densité du liquide. Étudions donc cette variation.

¹⁾ O. D. CHWOLSON. Physique. T. Ier, fasc. 3^e, page 583 et 586. An. 1907.

Pour l'eau distillée nous venons de voir que la compressibilité décroît continuellement de 0° jusqu'à 55°; la densité, par contre, croît d'abord jusqu'à 4°, puis décroît constamment quand la température augmente.

On voit de là que dans l'intervalle de 4° à 55° la compressibilité β aussi bien que la densité d vont toutes les deux en décroissant; leur produit βd décroît alors aussi et donc la vitesse V croît entre ces deux températures.

Mais dans l'intervalle de 0° à 4° la compressibilité β décroît, tandis que la densité d croît; on ne sait plus alors *à priori* quelle est la marche de leur produit. La même incertitude règne pour des températures supérieures à 55°, où, par contre, β croît et d décroît simultanément.

Pour nous fixer sur la variation de ce produit dans ces deux intervalles, reprenons notre précédente formule (j), qui donne le coefficient de compressibilité et où les quantités A et B peuvent être regardées comme constantes par rapport à la température :

$$(j) \quad \beta = \frac{A}{y^2 d} - B$$

Multiplions les deux membres par la densité d . On a :

$$(k) \quad \beta d = \frac{A}{y^2} - Bd.$$

Le premier terme $\frac{A}{y^2}$ du second membre décroît entre 0° et 4°, car la colonne y croît continuellement dans cet intervalle. Le second terme Bd , par contre, croît, car la densité d de l'eau croît de 0° à 4°. On voit alors que de $\frac{A}{y^2}$, qui diminue sans cesse, se retranche le terme Bd , qui augmente sans cesse; la différence entre ce deux termes ne fait, évidemment, alors que décroître et donc le produit βd décroît constamment dans cet intervalle de température. La vitesse V croît d'après cela, de 0° à 4°, et, comme elle croît aussi, d'après les précédentes, de 4° à 55°, il résulte qu'elle croît continuellement avec la température depuis 0° jusqu'à 55°.

À partir de ce dernier moment, comme le coefficient β commence à croître et que d continue à décroître, on ne peut plus conclure de

cette formule (k) si leur produit continue à décroître, ou s'il commence à augmenter. Pour le voir prenons la dérivée du second membre de (k), considéré comme une fonction de la température.

On a :

$$(n) \quad (\beta d)'_t = -2A \frac{y'_t}{y^3} - Bd'_t.$$

Puisque pour l'eau distillée la densité d décroît continuellement après 4^0 il résulte que la dérivée d'_t est toujours négative pour des températures supérieures à 4^0 et que conséquemment le terme $-Bd'_t$ est toujours positif pour de telles températures. Le signe du terme $2A \frac{y'_t}{y^3}$ dépend de celui de y'_t . Puisque la colonne de résonance y croît, d'après les précédentes, de 0^0 jusqu'à $57^0,77$ la dérivée y'_t est positive jusqu'à ce dernier moment, où elle s'annule, et commence ensuite à devenir négative. Il s'en suit que le terme $-2A \frac{y'_t}{y^3}$ —après s'être annulé pour $57^0,77$ —devient positif après cette dernière température et comme le terme $-Bd'_t$ est aussi positif, il résulte que le second membre de (n) est certainement positif après $57^0,77$, comme il l'est aussi même pour cette température-ci. Il s'en suit que le produit βd croît sûrement pour et après $57^0,77$, car sa dérivée reste alors positive. Puisque jusqu'à 55^0 il a diminué constamment et qu'après $57^0,77$ il croît sûrement, il s'en suit que dans l'intervalle de 55^0 jusqu'à $57^0,77$ il a passé par un *minimum* et donc que la *vitesse* V a passé par un *maximum*.

La vitesse du son dans l'eau distillée présente donc cette particularité intéressante que, tout en augmentant avec la température, elle admet un *maximum* bien localisé, qui, d'après nous, serait placé entre 55^0 et $57^0,77$ et au delà duquel elle diminue constamment quand la température monte.

Pour fixer d'une manière plus approchée la position de ce maximum entre 55^0 et $57^0,77$, calculons le produit βd pour quelques températures succesives pour et en dehors de cet intervalle et voyons à quel moment il parait atteindre sa moindre valeur. En effectuant ces calculs, qui nous sont facilités par les chiffres du

tableau précédent, où le coefficient de compressibilité β est donné pour différentes températures, on trouve :

TEMPÉRATURE	Densité d	Compressi- bilité $10^6\beta$	Produit $10^6\beta d$	Vitesse du son V
0° . . .	0,99987	51,270	51,263	1406,1 m.
4° . . .	1,00000	50,334	50,334	
10° . . .	0,99975	48,711	48,699	1442,6
40° . . .	0,99235	43,109	42,779	1539,2
50° . . .	0,98819	42,277	41,778	1557,6
55° . . .	0,98578	42,235 min.	41,634	
56° . . .	0,98530	42,239	41,618	
57° . . .	0,98482	42,252	41,6106 min.	1560,7 max.
57°,77. . .	0,98444	42,269	41,6109	
60° . . .	0,98338	42,344	41,640	1560,1
70° . . .	0,97794	43,332	42,376	1546,5

On voit de là que la température qui correspond au *minimum* du produit βd est très près de 57°. La vitesse V passe donc pour la même température par un *maximum*, qui est :

$$V_{\max.} = 1560,7 \text{ m.}$$

Pour l'eau distillée on savait que la *densité* et la *compressibilité* présentent des changements de sens dans leur variation avec la température entre 0° et 100° et sous des pressions ordinaires. On voit maintenant que la *vitesse du son* aussi présente un pareil changement de signe entre les mêmes limites de température et dans les mêmes conditions de pression. C'est une nouvelle particularité à ajouter à celles qui caractérisent ce liquide et qu'on *ne trouve mentionnée* dans *aucun traité* de physique. —

Nous arrêtons là la liste des conséquences et des applications de nos formules relatives à la résonance des liquides, destinées à ce chapitre. D'autres applications des mêmes formules trouveront leur place ailleurs.

ENTOMOLOGIE

OBSERVATIONS BIOLOGIQUES SUR LES ŒUFS ET LES LARVES D'HYLOTOMA ROSAE
(HYM. TENTHRE DINIDAE)

FAITES PAR

G. N. FINTZESCOU

PROF. AU LYCÉE NATIONAL, MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE FRANCE (PARIS)
ET DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE L'OUEST (RENNES)

Quelques observations sur la manière et les conditions où *La mouche à scie des rosiers* dépose ses œufs, ont déjà été publiées dans le Bulletin No. 1 et 2, an. XXIII. Je continue mes observations sur les œufs et les larves de cet insecte nuisible aux rosiers.

J'ai démontré, dans mes observations antérieures que *Hylotoma rosae* dépose ses œufs sur les rosiers au moyen d'une piqûre introduisant en même temps un liquide clair qui mortifie les tissus permettant aux œufs de se développer.

Au moment où ils sont déposés les œufs sont petits, jaunes et reniformes. Cette forme est en rapport avec celle de la tarière, organe, dont la femelle se sert pour déposer les œufs dans l'épaisseur de la tige. La longueur de l'œuf est de 1^{mm}.

Les œufs ne sont pas visibles sur la tige, le jour où ils ont été déposés. Mais à mesure qu'ils commencent à se segmenter et que les larves se forment à leur intérieur, ils augmentent de volume aussi bien en longueur, qu'en épaisseur.

Cette croissance commence à être ressentie à l'extérieur car les œufs augmentés de volume repoussent l'écorce noircie proéminent à la surface de la tige.

Cette pression, élargissant les bords de la piqûre primitive, faite au moment de la déposition des œufs, rend une partie de ceux-ci apparents, par leur bout supérieur, où se forment les têtes des larves.

En dehors de cette pression, il faut tenir compte aussi des tractions latérales subies par les tissus mortifiés de la part des tissus

sains de la tige, qui augmentent en épaisseur. De cette manière les ouvertures se trouvent agrandies d'avantage et permettent aux larves de quitter les œufs qui les contenaient. Des fois les tractions latérales étant très grandes les œufs se trouvent presque entièrement découverts. Dans ce dernier cas on peut voir leur forme déjà ovale et leur coloration blanche mate. A l'intérieur de ces œufs on voit à la loupe les larves situées longitudinalement, la tête en haut et l'extrémité postérieure repliée.

La transformation des œufs en larves et l'éclosion des larves de la cavité de l'œuf, dépendent de la température du milieu et de l'exposition des points où les branches ont été piquées.

Pendant l'été de l'année 1914, la transformation des œufs en larves a eu une durée de 8—10 jours.

Ainsi le 2 juillet à 12 ¹/₂ p. m. je surprend une mouche à scie des rosiers au moment où elle déposait ses œufs ; les larves ont été écloses dix jours après.

Pour rendre l'influence de la température plus apparente je donnerai ici le tableau suivant :

DATES JUILLET	La température à 7 a. m. à l'ombre	La température entre 12—1 p. m. à midi en plein soleil	Le température à 8 p. m.	ÉTAT DU CIEL REMARQUES DIVERSES
2.....	+ 24° c	+ 38° c	+ 20° c	La soir et la nuit pluie.
3.....	+ 20° c	+ 36° c	+ 20° c	Nuageux, le soir pluie.
4.....	+ 20° c	+ 36° c	+ 18° c	Nuageux.
5.....	+ 16° c	+ 34° c	+ 18° c	"
6.....	+ 18° c	+ 38° c	+ 22° c	Clair.
7.....	+ 22° c	+ 40° c	+ 22° c	"
8.....	+ 17° c	+ 34° c	+ 23° c	"
9.....	+ 22° c	+ 41° c	+ 25° c.	"
10.....	+ 23° c	+ 42° c	+ 26° c	"
11.....	+ 22° c	+ 30° c	+ 18° c	Tempête.
12.....	+ 20° c	+ 34° c	+ 20° c	Clair.

Le 5 juillet à 2 ¹/₂ p. m. je trouve un autre insecte déposant ses œufs. Les larves ont quitté les œufs le 13 juillet lorsque nous avons eu +20° c à 7 heures du matin, et +35° c à 1 heure de l'après-midi.

L'éclosion des larves au bout de 8 jours est facilement expliquée

par l'observation de positions occupées par la déposition des œufs.

Les tiges étaient piquées sur des points disposés au midi en sorte que les rayons du soleil (donc toute leur lumière, et toute leur chaleur) tombaient directement sur les points mortifiés de l'écorce par conséquent sur les œufs déposés sous cette écorce.

Au mois d'août 1913 nous avons eu des journées beaucoup plus chaudes et plus sèches qu'au mois de juillet de la même année. Le 10 août je trouve une mouche déposant ses œufs; les larves sont sorties 10 jours après. Dans tout cet intervalle, les températures maxima pendant le jour ont atteint $+30^{\circ}\text{C}$, $+35^{\circ}\text{C}$, jusqu'à $+40^{\circ}\text{C}$.

Les variations climatiques météorologiques (pluie, vent, froid avec diminution de la température) amènent un retard dans leur éclosion.

Ainsi, au mois de juillet 1914, des œufs ont été déposés le 12 du mois; les larves sont sorties le 21 du même mois, donc neuf jours après.

Pour rendre plus claire l'explication de ce phénomène je donne le tableau suivant des températures et des variations météorologiques qui se sont passées dans cet intervalle :

DATES JUILLET	La température minima pendant la nuit	La température à 7 a. m. à l'ombre	La température entre 12-4 p. m. en pleine soleil	La température à 8 p. m.	ÉTAT DU CIEL REMARQUES DIVERSES
12.....	$+ 15^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	$+34^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	Clair.
13.....	$+ 16^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	$+35^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	"
14.....	$+ 16^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	$+38^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	"
15.....	$+ 16^{\circ}\text{C}$	$+ 18^{\circ}\text{C}$	$+36^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	Le soir, grande pluie
16.....	$+ 16^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	$+34^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	Clair.
17.....	$+ 15^{\circ}\text{C}$	$+ 18^{\circ}\text{C}$	$+36^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	"
18.....	$+ 15^{\circ}\frac{1}{2}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	$+39^{\circ}\text{C}$	$+ 23^{\circ}\text{C}$	La nuit, pluie.
19.....	$+ 14^{\circ}\text{C}$	$+ 17^{\circ}\text{C}$	$+25 - +29^{\circ}\text{C}$	$+ 18^{\circ}\text{C}$	Nuageux, vent froid.
20.....	$+ 14^{\circ}\text{C}$	$+ 17^{\circ}\text{C}$	$+36^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	Clair.
21.....	$+ 15^{\circ}\text{C}$	$+ 20^{\circ}\text{C}$	$+39^{\circ}\text{C}$	$+ 22^{\circ}\text{C}$	"

Il résulte du tableau précédent, que d'après les températures de jours $+34^{\circ}\text{C}$ — $+39^{\circ}\text{C}$ (12—18), les larves auraient dû quitter

les œufs le 20 juillet, d'autant plus, que les points des branches ou les œufs se trouvaient déposés étaient dirigés au midi et recevaient directement les rayons du soleil depuis les 9 heures du matin jusqu'à 4 heures de l'après-midi. La pluie survenue le 18 juillet avec température minima $+14^{\circ}\text{C}$ pendant la nuit, les variations de température du 19 juillet avec le vent froid survenu le même jour, ont retardé de 24 heures l'apparition des larves.

J'ajoute que la tige a beaucoup augmenté d'épaisseurs sur le côté opposé sain, de sorte que les œufs se sont trouvés presque entièrement à découvert. Depuis le 19 juillet déjà, on voyait à la loupe les larves, ainsi que les contractions mêmes du vaisseau sanguin.

Pendant le mois de juillet 1913, les larves ont quitté les œufs, 12 jours après que ceux-ci, avaient été déposés. Le thermomètre exposé du côté du midi a marqué le plus souvent des températures de $+20^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $+25^{\circ}\text{C}$; nous avons eu aussi quelques jours (les derniers 6 jours de la transformation des œufs) avec des températures de $+10^{\circ}\text{C}$, dûes à la pluie et au vent froid.

Il résulte donc de mes observations *que la température du milieu, ainsi que l'exposition des points sur les tiges où sont situés les œufs, ont un rôle dans l'accélération ou le retard de la transformation en larves des œufs d'Hylotoma rosæ. C'est-à-dire qu'avec des températures maxima de $+34^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $+42^{\circ}\text{C}$, les œufs se transforment en 10 jours en larves qu'avec les mêmes températures, les œufs étant exposés au midi, en plein soleil, leur transformation en larves est obtenue en 8 jours seulement et que les variations climatiques agissent, par leurs facteurs météorologiques, amenant un retard dans l'éclosion des larves, retard qui varie de un à deux jours.*

Au moment où les larves ont quitté les œufs, elles ont 3 mm. de longueur. Leur corps est blanc transparent, la tête blanche grisâtre et leurs yeux et les pattes sont noires.

Une ou 2 heures environ après leur éclosion la tête devient noire : la couleur du corps commence à verdâtre, et les verrucosités sont déjà apparentes. Le lendemain on trouve les larves de couleur verdâtre avec la tête et les pattes noires et présentant sur toute la surface du corps d'innombrables petites verrucosités noires.

La premier mûe a lieu 3—4 jours après, et après chaque mûe leur coloration est blanc jaunâtre et les verrucosités à peine visibles. Le tégument d'enveloppe se déchire au niveau de la tête et la larve sort tout doucement son corps de l'ancienne enveloppe.

Après la premier mûe, déjà la coloration de la tête change, de noir qu'elle était, elle devient jaune orangée ; chez quelques larves cette couleur est d'une nuance moins foncée, chez d'autres au contraire elle devient brune, presque noire par places.

Il arrive *très rarement* que chez certaines larves la tête reste entièrement noire après la première mûe.... Pourquoi ?

Sitôt après leur sortie de l'œuf, sortie qui dure 4—5 minutes, les larves font quelques mouvements avec leur partie terminale ; ensuite elles restent quelque temps immobiles exposées en soleil ou à l'air. Pendant cet intervalle on peut voir, à la loupe, la tête qui de grisâtre qu'elle était devient lentement de plus en plus foncée.

Ensuite elles commencent à se mouvoir sur la tige se dirigeant vers le sommet de celle-ci jusqu'à ce qu'elles arrivent sur les feuilles jeunes ou sur les sépales du bouton. Elles se passent au niveau du pli de la feuille les pattes étant 3 d'un côté et 3 de l'autre, le reste du corps restant relevé en forme de S. Elles se nourrissent des feuilles en formant sur celles-ci des dépressions demi-circulaires.

À mesure qu'elles se développent, leur couleur verte devient de plus en plus intense avec les verrucosités noires très apparentes. Au sommet de l'abdomen l'avant dernier anneau est beaucoup plus clair comme couleur.

À la suite du développement de la larve ce dernier anneau devient de couleur orange. Cette couleur se montre d'une manière diffuse sur tout le reste du corps, comme si elle s'étendait lentement depuis la région terminale vers la région céphalique.

Quinze jours après leur sortie de l'œuf, les larves se trouvent colorées de la manière suivante : sur la face dorsale, des deux côtés de la ligne vasculaire verte sur toute son étendue (excepté le premier anneau) on trouve une tache jaune orangée, beaucoup plus intense vers l'extrémité du corps (dernier anneau). La coloration verte commence ainsi à être masquée par la nouvelle couleur qui la recouvre tout doucement. Les verrucosités sont de volume inégal, toutes colorées en noir.

Les côtés latéraux et la surface ventrale sont entièrement vertes. Au moment où les larves s'apprêtent à tisser leurs cocons nous les trouvons diversement colorées. Celles qui produiront des nymphes sont jaunes orangé d'un côté et de l'autre de la ligne vasculaire verte, sur un fond vert; les verrues sont noires et de volume inégal, présentant des poils. Le reste du corps est vert. La tête est jaune orangé.

Les larves d'*Hylotoma rosae*, ne peuvent pas supporter les températures peu élevées, les premières jours surtout. En voici une preuve :

Au mois d'août 1913, six jours après leur sortie de l'œuf, la température tomba brusquement.

Dans la journée, le thermomètre oscillait de $+8^{\circ}\text{C}$ — $+13^{\circ}\text{C}$. Pendant la nuit nous avons observé un minimum de $+5^{\circ}\text{C}$ et mêmes $+4^{\circ}\text{C}$ et $+3^{\circ}\text{C}$. Dans cet intervalle les larves ont beaucoup souffert, et après quatre jours de températures basses (10 jours après leur sortie de l'œuf) plus de la moitié sont mortes, devenant noire dans la dépression même de la feuille où elles s'étaient nourries. Les larves arrivent à leur complet développement au bout de 22 jours et atteignent alors une longueur de 20 mm.

Les larves de la première génération se changent en nymphes produisant des imago, dont les larves de la seconde génération gardent cette forme pendant tout l'hiver pour ne donner de nymphes que le printemps prochain.

Au mois de février 1914 nous avons ouvert des cocons et nous avons trouvé les larves, droites, contractées et vivantes. Au mois d'avril 1914 nous avons obtenu des nymphes produites par les cocons que nous avions gardé.

CERCETĂRI CHIMICE ȘI FIZICO-CHIMICE ASUPRA SÂNGELUI DE ANODONTĂ

DE

D. CĂLUGĂREANU

SUMARUL :

I. Introducere.—II. Tehnica.—III. Proprietățile generale ale sângelui.—IV. Crioscopia, conductivitatea electrică și analiza sumară a sângelui anodontelor ținute în apă dulce. — V. Influența inaniției asupra concentrațiunii osmotice a sângelui de anodontă. — VI. Concentrațiunea osmotică a sângelui anodontelor ținute în apă distilată. — VII. Influența suprimării mediului aquatic asupra concentrațiunii osmotice a sângelui de anodontă. — VIII. Influența apei sărate asupra concentrațiunii sângelui de anodontă. — IX. Cantitatea substanțelor azotoase din sângele anodonte. — X. Rezumat.

I. Introducere

Studiul raporturilor ce se pot stabili între organismul viu și mediul său extern a avut totdeauna un viu interes pentru știință, fiindcă cercetările de felul acesta au legături cât se poate de strânse cu chestiunile biologice cele mai generale. Se cunoaște, de exemplu, interesul considerabil pe care l-au trezit în lumea științifică lucrările lui L. Frédéricq, F. Bottazzi și a. m. d. asupra concentrațiunii osmotice a sângelui și țesuturilor dela animalele marine. Măsurătorile crioscopice și electrice făcute pe aceste animale au dat rezultate cari, comparate cu rezultatele acelorași măsurători făcute asupra apei de mare, au scos la iveală fapte ce pot fi ușor puse în legătură cu marea chestiune a evoluțiunii animale.

Când e vorba să înfățișăm numai raporturile osmotice între animal și mediu, atunci animalele aquatice sunt, după cum ușor se înțelege, cele mai potrivite de studiat. Organismul lor se pune în contact cu mediul aquatic în mod cât se poate de intim și pe suprafața cea mai mare posibilă, ceea ce face că schimburile osmotice, se pot produce cât mai ușor. Aceasta a determinat pe Frédéricq,

Bottazzi, etc., să studieze, din acest punct de vedere, un mare număr de animale marine și să ne dea rezultate așa de interesante.

Trebuiește spus, cu toate acestea, că dacă animalele marine sunt destul de bine cunoscute în această privință, nu e tot așa și cu cele de apă dulce, asupra cărora n'avem până acum decât date extrem de necomplete.

Și totuș studiul lor ne-ar putea — poate — arăta fapte tot așa de interesante. Considerațiuni de felul acesta m'au îndemnat să studiez *anodonta*, căutând să scot la iveală relațiunile osmotice dintre sângele acestui animal și mediul aquatic unde el trăește de obicei, sau un mediu experimental creat în laborator.

Cercetările ce voi expune aci se raportează la chestiunile cuprinse în sumarul lucrării.

II. Tehnica

1. *Procurarea și conservarea animalelor.* Animalele de cari m'am servit pentru aceste experiențe erau din specia *anodonta coellensis* și au fost aduse majoritatea din lacul Floreasca (lângă București). În laborator erau ținute în aquarii de sticlă pline cu apă dulce (dela conducta orașului), care eră schimbată în fiecare zi. Animalele nu primeau nici un fel de hrană în timpul șederii lor în laborator.

2. *Procurarea sângelui.* Sângele eră luat totdeauna din inimă cu o pipetă de sticlă. Pentru a descoperi inima, tăiam cu precauțiune scoica în vecinătatea articulațiunii celor două valve și ridicam segmentele tăiate împreună cu articulațiunea; inima este astfel descoperită. Se înfige în ventricul vârful unei pipete cu rezervoriul sferic și se aspiră încet. Inclinand *anodonta* cu partea anterioară în sus se poate obține delă un animal cu o greutate de 250—300 gr până la 100 cc sânge.

3. *Crioscopia* sângelui am făcut-o după metoda clasică, servindu-mă de termometrul Beckman, iar măsurătoarea *conductivității electrice* s'a îndeplinit cu aparatul Kohlrausch modificat de Ostwald.

4. *Analiza sumară a sângelui* a constatat în determinarea cantității de substanțe solvite și apoi printre acestea s'au deter-

minat substanțele organice și cenușa, iar din cenușă s'a dozat în special calciul, care, după cum se știe, are un mare rol în metabolismul acestor moluște.

De multe ori am avut dificultăți în dozarea calciului din cauza fierului care este câte odată abundent în sânge. Odată cu precipitarea oxalatului de calciu se precipită și fierul. Atunci am modificat puțin tehnica dozării calciului în sensul că dacă după calcinarea oxalatului de calciu se constată că rezidiul are culoarea roșietică, atunci se redizolvă masa calcinată în acid fosforic cald. Calciul și fierul sunt transformați în fosfați cari sunt pe urmă precipitați prin alcalinizare cu amoniac și apoi redizolviți într'un exces de acid acetic. Se adaugă în soluția acetică de fosfați cam 5 cc dintr'o soluție saturată de acetat de amoniac și se fierbe totul cu băgare de seamă. Fosfatul de fier se precipită la căldură și îl putem separa prin filtrare. În urmă fosfatul de calciu din filtrat poate fi ușor transformat iarăși în oxalat de calciu și calcinat.

5. *Dozarea azotului* din sânge s'a făcut după metoda clasică a lui *Kjeldahl*.

III. — Proprietățile generale ale sângelui

Scos din inimă, sângele Anodonte este un lichid puțin turbure și fără culoare din care o picătură pusă la microscop arată multe leucocite foarte vioaie.

Dacă sângele e lăsat două sau trei ore într'un cilindru de sticlă, toate elementele figurate cad la fund și el se limpezește. Peste 5—6 ore, sângele limpede formează la suprafață o membrană strălucitoare de cristali mici de carbonat de calciu. N'am putut confirma cele spuse de *C. Schmidt* (1845) și *C. Voit* (1860), anume că odată cu formarea acestei membrane s'ar produce și un precipitat de substanțe proteice din sânge. Experiențele următoare mi-au dat rezultate ce nu se potrivesc cu ale autorilor citați.

Indată ce sângele e scos din inimă, se filtrează pe hârtie deasă care reține toate elementele figurate, iar lichidul trece absolut transparent. Acest sânge poate stă foarte mult timp limpede, dacă e aseptice, fără să formeze vre'un precipitat de proteine, deși poate forma o membrană de CO_3Ca la suprafață. Luând toate precau-

fiunile de asepsie la filtrare și conservare, am putut păstră timp de 20 luni sângele Anodonteii fără să observ altă modificare decât formarea membranei calcare la suprafață și cristalizarea unei alte părți a carbonatului de calciu la fund. Sângele nefiltrat și conservat aseptice timp de 20 luni mai formează și un sediment compus din elementele figurate.

Prin urmare, nu există în sângele Anodonteii, după cum credeau C. Schimdt și C. Voit, o proteină combinată cu calciul care, în contact cu aerul s'ar descompune, lăsând calciul în libertate iar ea precipitându-se. Precipitatul observat de acești autori trebuie să fi fost sedimentul celular care se obține totdeauna cu sângele nefiltrat.

Reacțiunea. Sângele proaspăt e alcalin. El colorează în albastru slab hârtia roșie de lacmus, în roș-violet extractul de coccinellia în roz fenolftaleina.

Precipitare. Incălzit până la fierbere, sângele filtrat dă un precipitat slab și fin. Tratat cu acid acetic, dă un precipitat slab care se redizolvă într'un exces de acid. Acelaș lucru se petrece și cu SO_4H_2 și HCl . Aceste precipitări sunt datorite proteinelor sângelui. Mai curios este faptul că acest sânge precipită și când îl amestecăm cu o soluție concentrată de KOH . Aci nu mai poate fi vorba de o precipitare a proteinelor, cu atât mai mult că precipitatul format este perfect pulverulent. Acelaș precipitat se obține și în cazul când sângele e tratat cu soluțiuni ale sărurilor metalelor grele, cum e NO_3Ag , SO_4Cu , HgCl_2 , etc. Pentru a lămurii unele din aceste precipitări cari la prima vedere par neînțelese, am căutat să îndepărtiez din sânge substanțele proteice precipitându-le cu o soluție coloidală de hidrat de fer, concentrată și bine dializată. După filtrare rămân numai substanțele cristaloide ale sângelui. Asupra acestui sânge deproteinizat am încercat aceleași reacțiuni de precipitare și am constatat că acizii nu produc acum nici o schimbare pe când KOH , NO_3Ag , SO_4Cu , HgCl_2 dau un precipitat pulverulent ce se depune repede la fund. Incălzit până la fierbere, precipitatul produs cu KOH , NO_3Ag și SO_4Cu rămâne neschimbat, pe când cel produs cu HgCl_2 se dizolvă la căldură și reapare prin răcire. Toate precipitatele obținute în sângele fără proteine se redizolvă lesne dacă acidifiem mediul,

ceea ce ne arată că e vorba de o precipitare a carbonatului de calciu. În adevăr, dacă repetăm aceleași încercări pe o soluțiune de bicarbonat de calciu, obținem exact aceleași rezultate ca pe sângele deproteinizat. O soluție de CaCl_2 se precipită de asemenea cu unii din acești reactivi, dar în formă de flocoane.

Urmează dar că acizii precipită din sângele Anodontei numai proteinele pe când căldura simplă și sărurile metalelor grele mai precipită și CaCO_3 . Cât privește bazele minerale, cum este KOH , ele precipită numai CaCO_3 fixând pe ele CO_3H_2 ce eră combinat în sânge cu CO_3Ca pentru a formă $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$.

IV.—Crioscopia, conductivitatea electrică și analiza sumară a sângelui Anodontelor ținute în apă dulce

1. *Istoric*. Intrucât privește măsurătorile crioscopice și determinarea conductivității electrice asupra sângelui de Anodontă, nu cunosc nici o lucrare care să se fi ocupat de ele. Există numai măsurători făcute de *L. Frédéricq*¹⁾ asupra sucurilor extrase prin decoctiune din diferite organe ale Anodontei (a. anatina), dar cifrele date de autor se deosebesc mult de cele găsite de mine asupra sângelui.

Cu privire la analiza chimică a sângelui, găsim mai întâiu lucrarea lui *C. Schimdt*²⁾ care ne dă următoarele rezultate: în 1.000 cc sânge se găsește 991,46 apă; 0,33 fibrină; 5,65 albumină; 1,89 albumină cu calciu; 0,33 fosfat de sodiu, gips și NaCl ; 0,34 fosfat de calciu.

*C. Voit*³⁾ a studiat numai incidental sângele Anodontei fără să ne dea rezultate analitice. Studiul său se referă mai mult la sângele de Anodontă margaritifera (*Perlmuschel*). Scos din inimă, sângele e opalescent și cu reacțiune alcalină. Lăsat în repaos, el depune la fund niște flacoane în cari se pot vedea filamente de fibrină.

Analiza cantitativă i-a dat rezultatele următoare: în 1.000 cc

¹⁾ Arch. internat. de Physiologie v. II, 1905, p. 127.

²⁾ Zur vergl. Physiol. der wirbelloser Tiere. 1845, p. 58. (Citat după *C. Voit*).

³⁾ Anhaltspunkte für die Physiol. der Perlmuschel. 4 Blut u. Perenchymsaft; (Zeitschr. f. wis. Zoologie Bd. 10 (1860) p. 488).

sânge se găsesc 996,89 apă ; 3,11 substanță uscată ; 1,22 substanță organică ; 1,89 substanță minerală.

2. *Experiențe personale.* Când am început această lucrare, mi-am procurat vre'o 20 de Anodonte cari deabea ieșise din hibernație și m'am mărginit să determin numai punctul crioscopie și conductivitatea electrică a sângelui lor. N'am făcut cu ele experiențe mai complete fiindcă vroiam să-mi procur altele în timpul verei, când vieța lor este cât se poate de activă. Totuș dau în tablou I rezultatele căpătate pe sângele acestor Anodonte pentru că le găsesc interesante dintr'un anumit punct de vedere ; anume :

TABLOUL I

Crioscopia și conductivitatea electrică a sângelui Anodontelor ținute în apă dulce

No. curent	DATA EXPERIENȚEI	A	$K_{25} \cdot 10^{-4}$
1	17 Martie 1913	0,110	30,911
2	20 " 1913	0,695	28,593
3	26 " 1913	0,085	25,331
4	26 " 1913	0,080	24,706
5	27 " 1913	6,080	23,006
6	31 " 1913	0,080	23,596
7	2 Aprilie 1913	0,080	23,596

că ele arată o descreștere progresivă a punctului crioscopic (A) și a conductivității electrice (K) care e cu atât mai accentuată cu cât animalele sunt ținute mai multe zile în laborator. Am explicat faptul acesta admitând că în Martie Anodontecele ieșite de abia din hibernație sunt slabe și nehrănite. Aceasta face ca ele să slăbească și mai mult când sunt ținute în captivitate și fără hrană.

Am amânat experiențele până în vară și la 1 Iulie 1913 mi-am procurat alte Anodonte, aduse din lacul *Floreasca*, lângă București, luând în acelaș timp și o probă din apa lacului spre a o examina. De astădată, dorind să obțin valori cât se poate mai normale, am căutat ca măsurătorile și recolta sângelui pentru analiză să fie făcute chiar în primele ore dela sosirea animalelor în laborator, așa că

organismul lor să fie cât mai puțin influențat de captivitate și lipsă de hrană. Analize și măsurători au mai fost făcute și în zilele următoare, dar pe sângele Anodontelor ce stătuse un timp oarecare în laborator.

Tabloul II arată cifrele obținute atât pentru constantele fizico-chimice, cât și pentru analiza sângelui. La sfârșitul tabloului am consemnat și rezultatele obținute din studiul apei lacului Floreasca spre a le putea confruntă cu cele obținute pe sângele animalelor.

TABLOUL II

Crioscopia, conductivitatea electrică și analiza sumară a sângelui de Anodontă și a apei din lacul Floreasca

No. curent	DATA EXPERIMENTULI	Λ	$K_{25,10^{-4}}$	SUBSTANȚĂ USCĂTĂ %	SUBSTANȚĂ ORGANICĂ %	CENUȘĂ %	CaO %
1	1 Iulie 1913	0,115	33,770	0,313	0,117	0,196	0,059
2	2 " 1913	0,105	31,646	0,245	0,102	0,143	0,039
3	3 " 1913	0,100	28,523	0,238	0,111	0,137	0,037
4	4 " 1913	0,100	28,766	0,241	0,115	0,153	0,050
5	5 " 1913	0,100	28,627	0,240	0,105	0,142	0,043
6	6 " 1913	0,90	27,580	0,233	0,112	0,138	0,039
	Media: . .	0,104	29,818	0,253	0,110	0,151	0,045
Apa lacului Floreasca							
7	3 Iulie	0,015	4,303	0,032	0,003	0,029	0,010

Examenul tabloului arată mai întâiu că rezultatele analitice se apropie de cele date de C. Voit pentru sângele dela *A. margaritifera* și în al doilea loc, luând în seamă și constantele fizico-chimice ale sângelui, se vede lesne că *A. coellensis* are cea mai mare concentrațiune osmotică a sângelui atunci când stă în mediul său natural și se hrănește. Dar că, cu cât stă mai mult fără hrană și în apă de conductă, cu atât concentrațiunea sângelui scade. Primele cifre ale tablourilor I și II trebuiesc considerate ca normale pentrucă ele sunt obținute pe sângele Anodontelor de abia sosite în laborator.

Comparând aceste valori cu cele date de apa lacului sau apa orașului ($\Lambda=0,015$; $K_{25,10^{-4}}=4,157$) se vede lesne că concentrațiunea osmotică a sângelui de Anodontă este cam de 7 ori mai

mare decât aceea a mediului în care trăește ; substanțele dizolvite în sânge sunt cam de 8 ori mai abundente, substanțele organice de 36 ori, pe când cenușa numai de 5 ori, iar calciul de 4 ori mai abundent ca în apa lacului.

Această comparație ne spune că un nevertebrat ca Anodonta își menține în sângele său o concentrație osmotică totdeauna mai mare ca cea din mediul aquatic în cari trăește, lucru ce o deosebește de nevertebratele marine care poartă, cum se știe, în sângele lor aceeași tensiune osmotică ca și cea a mediului. Menținerea acestei diferenți osmotice la Anodontă se datorește probabil celulelor cari alcătuiesc membranele despărțitoare dintre sânge și mediu. Aceste membrane se opun, printr'un mecanism până acum puțin cunoscut, la ieșirea moleculelor și ionilor sângelui, precum și la intrarea apei din mediu în sânge.

Dar înainte de a pune acest fenomen pe socoteala unei proprietăți așa particulare a membranelor e de văzut dacă nu cumva tensiunea osmotică a sângelui se menține superioară celei din mediu și din alte cauze. S'ar putea presupune, de exemplu, că membranele externe pot lăsa să se piardă cristaloide cari, din sânge, trec în apa externă, dar că chimismul țesuturilor și absorbțiunea digestivă ar procura neconținut sângelui alte cristaloide cari înlocuesc repede pe cele pierdute prin membrane.

Pentru a vedea până la ce punct poate avea valoare această ipoteză, am făcut o sumă de experiențe privitoare la inaniția Anodontelor, la viața lor în apă distilată, în aer umed și în apă sărată.

V.—Influența inaniției asupra concentrațiunii sângelui de Anodontă

Supunând Anodonte la o lipsă îndelungată de hrană, socoteam să verific o parte a ipotezei de mai sus și anume să suprim absorbțiunea digestivă a cristaloidelor alimentare, rămânând totuș liberă calea de eliminare prin membranele externe, dacă această eliminare ar avea în adevăr loc.

Am luat 12 Anodonte aduse în laborator la 1 Iulie 1913 și le-am pus într'un acvariu aparte prin care trecea un curent continuu de apă. După 78—80 zile se sacrifică animalele pentru exa-

ménul sângelui. Tabloul III arată valorile obținute pentru A și K ale sângelui, precum și analiza sumară făcută în două cazuri.

TABLOUL III

Crioscopia, conductivitatea electrică și analiza sumară a sângelui Anodontelor ținute în inaniție în apă dulce

No curent	DATA EXPERIENȚEI	A	$K_{25,40-4}$	SUBSTANȚĂ USCĂTĂ ‰	SUBSTANȚĂ ORGANICĂ ‰	CENUȘĂ ‰	Durata inani- ției în zile
1	18 Septembrie 1913	0,075	25,956	0,231	0,105	0,100	78
2	19 " 1913	0,065	21,861	0,220	0,103	0,096	79
3	20 " 1913	0,070	22,208	—	—	—	80
	Media . . .	0,070	23,342	0,225	0,104	0,098	79

Se constată că lipsa de hrană poate aduce scăderea concentrațiunii sângelui acestor animale de oarece A scade cam cu 36‰, iar K cu 31‰ din valoarea normală. Se mai observă scădere și în privința substanței uscate, a materiilor organice și a cenușei.

O scădere asemănătoare se putea observa și în tabloul I, dar acolo nu se putea trage vre o concluzie, fiindcă Anodonte de abia ieșise din hibernație și s'ar fi putut zice că sunt în condițiuni fiziologice anormale.

S'ar putea admite, spre a explica rezultatele acestor experiențe, că membranele externe permit ieșirea cristaloidelor din sânge, dar că acest lichid ne mai primind cristaloides digestive, urmează în mod necesar o scădere a tensiunii sale osmotice.

Să vedem însă dacă această explicare e conformă și cu rezultatele altor feluri de experiențe.

IV.—Concentrațiunea osmotică a sângelui Anodontelor ținute în apă distilată

Pentru a ușura și mai mult pierderea prin membrane a cristaloidelor din sânge, evitând totodată orice absorbțiune de cristaloides noi prin calea digestivă, am pus Anodonte să trăiască în apă distilată și le-am suprimat în acelaș timp orice fel de hrană.

Apa distilată eră schimbată în fiecare zi și animalele au fost ținute în aceste condițiuni dela 15 la 25 zile.

TABLOUL IV

Crioscopia și conductivitatea electrică a sângelui Anodontelor ținute în apă distilată

No. curent	DATA EXPERIENȚEI	Λ	$K_{25,40-4}$	Durata șederii în apă distilată
1	18 Septembrie 1913	0,070	19,605	25 zile.
2	19 " 1913	0,065	19,675	21 "
3	19 " 1913	0,075	22,451	20 "
4	20 " 1913	0,075	21,410	21 "
5	3 Octombrie 1913	0,075	22,555	15 "
6	5 " 1913	0,070	22,243	17 "
7	24 " 1913	0,065	20,475	21 "
	Media. . .	0,071	21,201	20 zile

Rezultatele experiențelor cuprinse în tabloul IV arată că în apă distilată concentrațiunea sângelui scade repede și destul de pronunțat, de oarece se vede că Λ descrește până la 40 0/0 din valoarea normală în 21 de zile, iar K scade cam cu 37 0/0 din aceeaș valoare în timp de 25 zile.

Urmează dar că în lipsa aproape completă de cristaloide în mediul extern, Anodonte pierd prin membrane mai multe cristaloide sanguine decât în cazul când se găsesc în apă dulce.

Deși această pierdere nu merge prea departe, totuș ea ne arat că membranele sunt destul de permeabile pentru cristaloidele sângelui.

Dacă se examinează acum apa distilată în care au stat animalele un timp oarecare, se constată că ea conține o cantitate însemnată de cristaloide. Experiența următoare e demonstrativă. După ce anodonte au stat 25 zile în apă distilată zilnic schimbată, se lasă trei zile de-a rândul să stea în aceeaș apă, fără a o schimba. Examinând apa după cele trei zile, se vede că de unde la început avea $K_{25} \cdot 10^{-6} = 19.432$, după experiență ea are $K_{25} \cdot 10^{-6} = 277.947$. Așa dar e mult mai bogată în cristaloide.

Este evident că nu toate cristaloidale găsite în apă provin de-a dreptul din sânge ; o bună parte pot proveni din excrețiunile și secrețiunile animalului, dar, fiindcă concentrațiunea sângelui scade așa de mult, trebuie să admitem că cel puțin o parte din ele au o origine direct sanguină.

Din experiențele arătate la §§ V și VI ar rezultă că membranele externe ale Anodonte (branchii, manta, picior) sunt ușor permeabile pentru cristaloidale sângelui și că, prin urmare, în viața naturală a acestui animal membranele ar permite prin ele o eliminare continuă de cristaloidale sanguine.

Rămâne acum de văzut prin ce mecanism reușește animalul să-și mențină totuși o tensiune osmotică sanguină totdeauna superioară celei a mediului, care tensiune nu se scoboară, nici chiar în apă distilată, decât cel mult până la jumătate din valoarea sa inițială.

Pentru aceasta se poate face ipoteza că schimburile nutritive din țesuturi dau sângelui o însemnată cantitate de cristaloidale cari înlocuiesc pe cele pierdute prin membrane.

Spre a verifica această ipoteză, am făcut experiențele ce urmează.

VII. — Influența suprimării mediului aquatic asupra concentrațiunii osmotice a sângelui de Anodontă

Pentru a ne da seama dacă în adevăr schimburile nutritive ale țesuturilor pot da naștere la cristaloidale cari se revarsă în sângele Anodonte, ar trebui să avem mijlocul de a suprima difuziunea cristaloidelor sanguine prin membrane, lăsând însă nestingherită excrețiunea și secrețiunea animalului. În aceste condițiuni ar trebui ca cristaloidale nou formate să se adune în sânge și, fiindcă difuziunea lor prin membrane nu se mai poate face, concentrațiunea osmotică a sângelui trebuie să crească.

N'am găsit alt artificiu experimental pentru a creă aceste condițiuni decât suprimând contactul Anodontelor cu apă și ținându-le într'o atmosferă umedă.

În acest scop am pregătit două exicatoare mari în cari, în loc de a pune în cristalizoare acid sulfuric, am pus apă distilată, iar

deasupra o rețea de sârmă metalică. Pe această rețea se așează mai multe Anodonte scoase din aquariu și bine scurse de apă. Apoi peste ele se așează clopotul exicatorului și se închide ermetic.

Animalele se găsesc astfel într'un spațiu închis și saturat cu vapori de apă, cari vor împiedică evaporarea apei din țesuturi. Experiența a fost făcută pe de o parte cu Anodonte a luse de curând din lac, iar pe de alta cu animale ce stătuse în aquariu timp de 68 de zile.

Primele trei experiențe din tabloul V se referă la Anodonte vechi (68 zile în laborator), cari înainte de a fi puse în exicator aveau sângele cu următoarele caractere : $\Lambda = 0,095$; $K_{25} \cdot 10^{-4} = 24,806$; substanță uscată $0,247 \%$; substanțe organice $0,088 \%$; cenușă $0,146 \%$; CaO $0,052 \%$. Celelalte au fost făcute cu Anodonte noi, cari la sosirea în laborator aveau sângele cu $\Lambda = 0,110$; $K_{25} \cdot 10^{-4} = 31,075$; substanță uscată $0,313 \%$; substanțe organice $0,107 \%$; cenușă $0,196$; CaO $0,053 \%$.

TABLOUL V

Crioscopia, conductivitatea electrică și analiza sângelui
Anodontelor ținute în aer umed

No curent	DATA EXPERIENȚEI	Λ	$K_{25} \cdot 10^{-4}$	SUBSTANȚĂ USCĂTĂ %	SUBSTANȚĂ ORGANICĂ %	CENUȘĂ %	CaO %	Durata șederii în aer umed
1	23 Octomvrie 1914	0,115	29,516	0,260	0,095	0,170	0,054	8 zile.
2	13 Noemvrie 1914	0,125	31,086	0,277	0,125	0,196	0,073	15 "
3	21 " 1914	0,140	37,680	0,350	0,220	0,198	0,087	23 "
4	24 Septemvrie 1913	0,145	41,952	—	—	—	—	3 "
5	11 " 1913	0,165	43,722	—	—	—	—	4 "
6	25 " 1913	0,155	45,130	0,393	0,139	0,256	0,101	5 "
7	5 Octomvrie 1913	0,160	46,251	—	—	—	—	5 "
8	6 " 1913	0,170	46,845	—	—	—	—	6 "

Atât constantele fizico-chimice cât și cele câteva analize directe arată că, cu cât Anodonte sunt ținute mai mult timp în atmosferă umedă, cu atât sângele lor devine mai concentrat în cristaloide.

Și fiindcă secrețiunile și excrețiunea nu sunt împiedecate în acest fel de experiențe, urmează că excesul de cristaloide din sânge nu

pot avea altă origine decât în metabolismul țesuturilor. Ele s'au acumulat acolo fiindcă le-am împiedecat să difuzeze prin membrane.

Acest exces poate dispărea lesne dacă readucem animalele în apă dulce. Experiența mi-a arătat că anodonte ce stătuse peste 20 zile în aer umed și-au recăpătat tensiunea osmotică inițială în mai puțin de două zile după readucerea lor în apă.

Cred că experiențele din acest capitol completează pe cele din capitolele anterioare, ca să ne demonstreze că membranele externe ale Anodonteii nu sunt impermeabile și că menținerea tensiunii osmotice din sângele acestui animal, la o valoare superioară celei din mediul înconjurător, nu e datorită acestei impermeabilități. Din contră, membranele învoiesc relativ lesne difuziunea în afară a cristaloidelor sanguine; și dacă totuși tensiunea osmotică a sângelui se menține ridicată, aceasta se datorește cristaloidelor rezultate în mod continuu din schimburile nutritive ale țesuturilor.

VIII.—Influența apei sărate asupra concentrațiunii sângelui de anodontă

Permeabilitatea membranelor externe ale Anodonteii pentru cristaloide s'ar mai putea demonstra până la un oarecare punct și în cazul când, făcând să trăiască animalul într'o soluțiune salină mai concentrată ca apa dulce, am constă că sângele său s'a înăvuiț în cristaloide.

Am făcut câteva experiențe în acest sens, obligând anodonte să trăiască în apă, care eră sărată în mod progresiv.

Pentru aceasta, am preparat mai întâi o soluțiune salină care se apropie, în privința compozițiunii sale chimice, de apa mării negre. Intr'un litru de apă distilată se pun următoarele substanțe: NaCl 14 gr.; KCl 0,2 gr.; Mg Cl₂ 1,3 gr.; SO₄ Mg 1,5 gr.; SO₄ Ca 1 gr.; CO₃ Ca 0,4 gr.; CO₃ Mg 0,2 gr. După ce substanțele solubile s'au dizolvat, se agită energic și se face să treacă prin acest amestec un curent de bioxid de carbon timp de 3—4 ore. Apoi se filtrează.

Astfel preparată, această soluție servește la sărarea în mod progresiv a apei dulci în care stau Anodonte.

La sfârșitul experienței, când scoteam animalele pentru exame-

nul sângelui, determinăm și constantele apei sărate în care ele stătuse.

Rezultatele celor trei experiențe făcute în acest mod sunt date în tabloul VI.

TABLOUL VI

Crioscopia și conductivitatea electrică a sângelui Anodontelor ținute în apă sărată, precum și a ultimei ape sărate

No. curent	DATA EXPERIENȚEI	A		$K_{25,40-4}$		Timpul cât a durat experiența de adaptare
		APĂ SĂRATĂ	SÂNGE	APĂ SĂRATĂ	SÂNGE	
1	13 Iulie 1914	0,120	0,120	35,428	33,636	10 zile.
2	12 Octomvrie 1914 .	0,235	0,250	70,022	72,230	30 "
3	21 " " .	0,300	0,325	75,408	85,423	40 "

Examenul cifrelor arată mai întâi că în adevăr sângele se concentrează când anodonta stă în apă sărată și în al doilea loc se vede că pentru cele două experiențe din urmă cari au durat mai multă vreme sângele are o concentrațiune în cristaloide, chiar mai mare decât apa sărată din afară.

Trebuie să menționez însă că nu se poate merge prea departe cu sărarea apei în care ținem Anodonte. Pentru *A. coellensis* concentrațiunea arătată în ultima experiență este cea mai mare care poate fi suportată; e deci concentrațiunea critică. O cantitate mai mare de săruri începe a fi dăunătoare animalelor.

Cât privește calea prin care cristaloidele din mediu au putut intra în sânge, e foarte probabil, în urma celor arătate de experiențele anterioare, că membranele externe au permis această intrare, deși o absorbțiune ce s'ar fi putut face în acelaș timp prin calea digestivă nu este exclusă.

În privința faptului al doilea arătat de experiențele din urmă, adică bogăția mai mare a sângelui în cristaloide decât a mediului salin din afară, trebuie să spun că, de vreme ce n'am în acest sens decât două experiențe, nu pot pune o bază solidă pe aceste cifre. S'ar putea întâmpla să fie vreo greșeală la mijloc și de aceea îmi propun să reiau aceste experiențe.

Dacă faptul s'ar confirma, mi se pare că ar avea oarecare im-

portanță, asupra căreia nu e locul să insist până când cercetări noi nu-l vor confirma.

IX. — Substanțele azotoase din sângele Anodonte

Sângele Anodonte, separat de elementele celulare, dă reacțiunea biuretului și a ninhidrinei. Dacă precipităm însă proteinele cu hidrat de fier coloidal adăugit în cantitate suficientă, lichidul trecut prin filtru nu mai dă nici reacțiunea biuretului, nici pe cea a ninhidrinei.

Dorind să cunosc cât mai exact cantitatea de substanțe azotoase din acest sânge, am dozat azotul total după metoda *Kjeldahl*. Pentru aceasta, se iau 20^{cc.}—30^{cc.} sânge filtrat și se oxidează după metoda clasică. Pe de altă parte, o aceeaș cantitate de sânge este mai întâi tratată cu o soluție concentrată de hidrat de fier coloidal, iar lichidul filtrat este de asemenea pus la oxidare, spre a vedea dacă, după acțiunea precipitantului, mai rămân substanțe azotoase în filtrat.

Rezultatele analizelor sunt consemnate în tabloul VII și arată

TABLOUL VII

Dozarea azotului total
din sângele Anodonte

No. curent	Azot total în 100 cc sânge
1	0,00746
2	0,00756
3	0,00784
4	0,00785
5	0,00616
6	0,00840
7	0,00648
Media . .	0,00739

că în termen mijlociu sângele Anodonte conține 0 gr. 00739^{0/0} de Azot. Transformându-l pe tot în proteine, acest azot ne dă $(0,00739 \times 6,25)$ 0,0462^{0/0} substanțe proteice.

Azotul total astfel determinat pare a corespunde în totalitate numai proteinelor precipitabile cu hidrat de fier, pentru că dacă se caută azot în lichidul filtrat după precipitarea proteinelor cu acest reactiv, lichid care—repet—nu mai dă nici reacțiunea ninhidrinei, se găsește sau o lipsă totală sau cantități neglijabile de Azot.

Se vede dar că sângele Anodontelor e foarte sărac în proteine față cu sângele vertebratelor și chiar al altor nevertebrate de apă dulce.

X. — Rezumat

Din cercetările ce preced reiese că :

I. Sângele anodonte conține o însemnată cantitate de bicarbonat de calciu în soluție, dar nu posedă, cum s'a pretins, o proteină combinată cu calciu.

Reacțiunea sa este alcalină. Cu acizii minerali energici (HCl, SO_4 , H_2 etc.) și cu sărurile metalelor grele, sângele dă un precipitat de proteine. Cu KOH sau cu sărurile metalelor grele se mai precipită și CO_3 Ca.

II. Sângele Anodonteii are o concentrațiune în cristaloide cam de șapte ori mai mare ca cea a apei dulce în care animalul trăiește, fapt care ne-ar putea face să credem că membranele externe ale anodonteii sunt impermeabile pentru cristaloide.

III. Concentrațiunea sângelui scade când animalele sunt supuse inanițiunii și când, lipsindu-le și de hrană, le obligăm să trăiască în apă distilată.

Acest fapt ar demonstra că membranele externe ale Anodonteii sunt relativ permeabile pentru cristaloidele sângelui.

IV. Concentrațiunea sângelui se mărește când ținem Anodonteile în aer umed. În acest caz, suprimând mediul aquatic, suprimăm și eliminarea cristaloidelor prin membrane. Sângele se concentrează pentru că s'ar naște cristaloide noi din metabolismul țesuturilor.

V. Sângele Anodonteii se concentrează dacă punem animalul să trăiască în apă sărată. În aceste împrejurări e de presupus că o parte din cristaloidele mediului străbat în sânge prin membranele externe, cu toate că o intrare și pe cale digestivă nu este exclusă.

VI. Toate faptele enumerate colaborează ca să ne arate că membranele externe ale Anodonteii sunt permeabile pentru cristaloide și că în mod normal ele învoiesc pierderea unei părți din cristaloidele sângelui. Iar dacă sângele își menține cu toate astea o concentrațiune constantă și totdeauna superioară celei a mediului, aceasta s'ar datoră, măcar în parte, unei producțiuni de cristaloide noi, rezultate din schimburile nutritive ale țesuturilor, precum și cristaloidelor venite pe cale digestivă.

VII. Substanțele azotoase din sângele Anodonteii sunt în proporție cam de 0,05%.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA IULIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 00 în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Heliograf în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solul. C°		Nebulositatea 0-40	Vântul			Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				30 cm	60 cm		Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă	Apa căzută în mm.		
1	752.8	14.9	20.5	11.4	9.1	9.8	75.7	2.2	36.0	9.0	19.5	20.9	9.3	VAR	1.6	4.5	0.3	☉ ⁰⁶ 25, T ⁰¹ 14 ¹² 3 ¹³ 3, R ¹⁴ 4 ¹² 3 ¹⁴ 4, [16 ²⁵]
2	52.2	18.0	23.1	12.7	10.4	10.4	69.1	5.4	41.0	12.3	19.7	20.1	7.0	SW,NW	1.9	—	0.9	☉ ⁰² 0 ⁴⁵ -23 ⁴⁵
3	49.2	20.7	29.2	15.1	14.1	12.7	76.1	4.5	44.8	15.8	20.4	20.1	6.0	NW,NE	2.0	2.6	1.2	☉ ⁰⁰ 1 ³⁰ , 1 ¹⁵ 50-3 ¹³ 30, 5 ¹⁵ -5 ¹⁴ 40
4	49.4	22.0	29.2	15.4	13.8	13.8	73.1	11.2	53.0	13.3	21.6	20.2	2.0	NE,SE	1.6	1.9	0.9	☉ ⁰¹ 16 ²³ -16 ⁴⁵ , T ¹⁴ 16 ³⁹ -17 ¹⁴ 10
5	48.6	21.8	29.0	15.8	13.2	14.8	78.5	8.6	53.5	14.0	22.7	21.3	8.7	SE,NNW	1.8	2.9	1.1	☉ ⁰¹ 12 ⁵⁰ , T ⁰¹ 13 ²² , R ¹² 20 ⁴³ , [☉ ¹⁴ 19 ⁵⁰]
6	50.4	22.6	28.3	16.4	11.9	14.4	75.5	6.3	40.8	16.5	22.5	21.2	6.7	NW	1.5	19.0	0.9	T ⁰¹ 14 ⁴⁸ -15 ¹⁴ 10
7	53.6	23.9	30.5	17.0	13.5	14.3	67.5	13.1	44.0	15.3	22.9	21.1	2.0	NNW,SW	1.3	—	1.1	☉ ¹⁴ 1 ¹
8	50.9	25.7	31.3	18.5	12.8	15.7	66.0	14.3	49.0	16.1	24.2	21.8	2.7	SE	1.4	—	1.6	☉ ⁰¹ 14 ³⁰ -p
9	51.4	21.8	27.5	18.2	9.3	13.7	72.6	8.9	47.6	17.6	24.4	22.4	7.0	VAR	2.2	2.8	0.9	T ⁰¹ 16 ¹⁰ , R ¹² 17 ¹⁵ , ☉ ¹⁴ 17 ¹⁵
10	52.6	23.0	29.5	15.5	14.0	13.0	68.1	9.0	52.6	13.7	23.6	22.5	7.7	ENE	2.3	0.0	1.1	T ⁰¹ 14 ⁴³ , ☉ ¹⁴ 50, R ¹² 20 ⁴¹
11	53.3	21.1	27.1	15.3	11.8	12.9	74.2	7.4	48.0	13.8	23.1	22.4	8.7	ENE,NNW	3.5	0.9	1.1	☉ ¹⁴ 1 ¹ , T ⁰¹ 14 ⁵⁰ , ☉ ⁰¹ 15 ¹⁵ , 16 ¹² 12
12	53.1	22.1	28.8	14.6	14.2	10.6	57.2	11.2	46.7	11.9	22.7	22.2	4.3	ENE	3.2	—	1.5	—
13	53.6	24.3	30.7	16.4	14.3	11.9	55.8	14.0	51.0	14.0	23.6	22.0	1.7	NNW	2.1	—	1.7	☉ ¹⁴ 1 ¹
14	53.7	22.9	30.5	16.5	14.0	13.8	70.4	9.1	60.3	14.7	24.0	22.5	6.0	NE,SW	1.6	21.8	0.9	T ⁰¹ 14 ⁴³ , R ¹² 17 ¹⁵ , ☉ ⁰¹ 16 ⁴⁵ , 19 ¹⁵ 50
15	52.4	22.1	30.0	16.4	13.6	14.7	77.9	10.3	43.0	15.9	23.4	22.4	5.7	SE,SW	1.5	4.5	0.8	☉ ⁰¹ 13 ⁴³ , ☉ ⁰¹ 15 ⁴³ , T ⁰¹ 15 ²⁵ , [☉ ¹⁴ 15 ⁵⁰]
16	51.4	22.4	30.0	16.0	14.0	14.2	70.3	12.9	42.0	16.7	23.5	22.5	5.0	NNE,NE	1.6	—	0.8	—
17	49.8	23.4	29.5	18.0	11.5	14.2	68.0	13.7	46.6	17.0	24.1	22.7	1.3	NNE,NE	2.5	—	1.1	☉ ⁰¹ 1 ¹
18	47.9	21.3	26.3	18.1	8.2	14.6	78.1	2.1	45.0	17.8	23.8	22.9	10.0	NNE,NE	4.4	—	1.0	☉ ⁰² 23 ²⁵ -23 ⁵⁵
19	46.4	21.0	25.2	18.5	6.7	11.0	57.5	1.0	44.0	16.0	22.3	22.5	8.7	NNE	6.0	0.3	1.4	☉ ⁰¹ 15 ⁵⁵ -2 ¹ 7 ⁵⁷ -8 ¹ 10
20	48.1	20.6	23.8	18.7	5.1	14.1	78.8	1.1	31.0	17.2	21.9	22.2	7.7	NNE	4.0	13.0	0.9	☉ ⁰⁵ 35 ⁵⁵ -5 ¹ 40, ☉ ⁰¹ 17 ⁵⁵ -11 ¹ 10
21	50.8	22.5	29.0	16.5	12.5	14.1	71.7	9.8	43.0	16.3	22.2	21.6	3.3	SE	1.3	2.8	0.9	☉ ⁰⁰ 10 ⁴⁰ -0 ¹ 30, 0 ¹ 40-0 ¹ 55
22	51.2	24.9	30.6	17.2	13.4	15.7	69.0	14.9	48.7	16.0	23.6	22.1	0.7	NNW,WSW	1.8	—	1.3	☉ ⁰¹ 1 ¹
23	48.0	26.0	32.8	18.7	14.1	16.5	67.5	14.3	54.0	18.1	24.6	22.6	1.0	WSW,SW	1.7	—	1.5	☉ ¹⁴ 1 ¹
24	43.3	21.3	29.7	20.2	9.5	15.3	72.3	8.8	44.2	18.2	25.0	23.1	6.3	WNW,WSW	2.8	3.2	1.5	T ⁰⁷ 7 ¹ , ☉ ¹⁷ 7 ¹ , R ¹² 12 ⁴² , ☉ ¹² 12 ³⁸
25	49.4	20.3	27.2	13.0	14.2	10.9	63.1	12.9	52.8	13.5	23.3	22.8	4.3	SE,SW	1.6	—	1.1	—
26	48.5	22.1	29.4	14.0	15.4	10.8	58.1	13.9	51.0	13.1	24.2	22.8	1.3	S,SE	1.6	—	1.3	—
27	46.1	22.8	29.7	16.0	13.7	12.6	63.8	13.8	51.0	15.0	25.0	23.0	0.7	NW	1.5	—	1.6	☉ ¹⁴ 1 ¹
28	44.4	23.2	29.9	17.2	12.7	11.9	59.1	11.7	53.6	17.1	25.2	23.4	3.3	NW	2.1	—	1.5	☉ ⁰¹ 1 ¹
29	48.1	21.3	28.1	16.5	11.6	11.7	65.2	12.0	53.0	15.6	25.2	23.5	2.3	SW,NW	1.8	—	1.6	—
30	51.2	20.8	27.6	15.3	12.3	12.4	68.5	9.3	54.0	14.3	24.7	23.6	6.3	NNE	1.3	0.2	0.9	☉ ⁰⁵ 10 ⁴⁰ -5 ¹ 20
31	51.0	22.3	29.5	13.9	15.6	11.7	61.6	12.6	56.4	12.0	24.9	23.5	4.0	SE,NE	1.2	—	1.1	☉ ¹⁴ 1 ¹ , la 20 ¹ 24 slab cutremur pământ
M.	50.1	22.0	28.5	16.2	12.3	13.2	68.7	300.3	47.8	15.1	23.3	22.2	4.9	NNE,SE	2.2	82.4	33.5	

Această lună a anului a fost caracterizată printr'un timp ploios și mai răcoros ca de obicei. Temperatura mijlocie a fost 22.0, fiind cu 0.8 mai mică decât cea normală. Cea mai ridicată temperatură a fost 32.8 la 23 și cea mai coborâtă 11.4 la 1 Iulie. Prima decadă a fost cea mai răcoroasă, din cauza temperaturii coborâte din primele zile ale lunii. Ploile au fost însă mai abundente în decada a II-a când s'au adunat 42 mm de apă, pe când în I-a s'au cules numai 34 mm, iar în a III-a de abia 6 mm. Cantitatea totală de ploie căzută în cursul acestei luni a fost prin urmare 82 mm, pe când mijlocia dedusă din perioada 1864/1910 este numai de 64 mm. Numărul zilelor de ploie a fost 15, cele mai numeroase fiind în prima decadă. Cantitatea cea mai mare de apă culeasă în timp de 24 ore a fost de 21 mm în ziua de 14, adică în cursul acestei zile s'a cules tocmai jumătate din întreaga cantitate de apă culeasă în toată decada a II-a. Ploia abundentă dela 14 Iulie a fost însoțită și de o puternică furtună, care a durat dela 2 h., 25 m., p. m., până la ora 5 seara. Furtuni au mai avut loc la București și în zilele de 1, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 14, 15 și 24, fiind mai totdeauna însoțite de ploie, fără grindină. Această stare a timpului a fost determinată de depresiunea care încă din cursul lunii trecute se așezase peste Marea Neagră și Asia Mică, întinzându-se în unele zile până la noi. Din această cauză și presiunea a fost mai coborâtă, decât de obicei, fiind numai de 750 mm, pe când mijlocia dedusă din perioada 1881/1910 este de 752 mm. Din aceeași cauză și vântul a suflat mai ales dela NE și E, iar nebulositatea a fost de 4.9, pe când normal este numai 3.9. Numărul zilelor senine, noroase și acoperite a fost respectiv 12, 12 și 7, pe când în mod normal sunt 46, 11 și 4 asemenea zile. Același lucru se observă și din durata de strălucire a soarelui. În cursul lunii soarele a strălucit timp de 300 ore, adică cu 29 ore mai puțin decât valoarea mijlocie dedusă din perioada 1885/1910.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE
FĂCUTE LA
OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA AUGUST 1914 st. n.
Director: N. COCULESCU.

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0° în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Heliograful în ore și secunde	Insolația maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solului C°		Nebulozitatea 0—10	Vântul		Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adâncime			Direcția dominantă	Intens. în m. pe secundă			
30 cm.	60 cm.																	
1	751.0	17.0	22.5	15.6	6.9	13.0	87.1	—	26.8	16.7	22.5	23.5	10.0	NNE	3.8	25.1	0.4	☉ ^o 10 ^h 30, ☉ ^o 13 ^h 30, 14 ^h 15, 16 ^h 8, 17 ^h 15, [19 ^h 55
2	53.5	21.5	26.5	13.9	12.6	12.1	66.7	13.8	40.1	11.5	21.8	22.1	1.3	NNW,NW	2.0	0.1	1.1	—
3	53.9	21.9	27.9	14.7	13.2	12.2	66.3	13.6	55.0	13.2	23.4	22.4	0.7	NW,W	1.3	—	1.4	b ^o a
4	52.8	23.7	30.3	15.5	14.8	14.0	66.4	14.5	52.9	14.8	24.7	22.8	0.3	SW,W	1.0	—	1.1	b ^o a
5	51.4	25.6	32.2	17.4	14.8	15.4	65.2	14.4	52.7	15.7	25.8	23.3	0.0	NW,WSW	2.0	—	2.0	b ^o a
6	52.6	23.8	30.5	18.8	11.7	14.8	67.3	14.4	52.7	17.4	26.1	23.9	0.0	ENE,ESE	2.0	—	1.4	b ^o a
7	50.5	25.0	32.1	18.4	13.7	15.6	68.7	12.5	52.5	17.0	26.3	24.2	3.3	ENE,WSW	2.2	—	1.6	—
8	55.0	21.8	27.3	16.4	10.9	12.4	63.4	9.9	48.4	14.9	25.6	24.3	6.7	ENE,ESE	2.2	—	1.4	—
9	56.7	17.1	23.1	16.1	7.0	14.0	91.6	—	23.5	16.1	23.6	24.1	9.7	ESE	2.2	17.6	0.2	☉ ^o 10 ^h 5 ^h 30, ☉ ^o 11 ^h 15, 13 ^h 30, 14 ^h 13, [17 ^h 25, ☉ ^o 17 ^h 40
10	59.8	20.1	27.2	15.7	11.5	11.8	69.6	8.2	40.0	15.1	22.2	22.3	6.0	NNW	1.4	—	0.8	—
11	61.3	20.7	28.0	13.5	14.5	10.9	59.3	14.2	48.4	12.2	22.8	22.6	2.7	NNE,NNW	1.3	—	1.0	b ^o 1a
12	59.4	22.6	29.8	15.5	14.3	12.7	63.1	12.9	50.8	13.6	24.2	22.8	1.7	WSW	0.7	—	1.0	b ^o a
13	56.2	23.8	30.6	16.3	14.3	14.3	67.5	13.4	60.2	15.2	24.7	23.1	2.3	SSE,SSV	1.4	—	0.8	b ^o 1a
14	52.6	23.4	30.6	16.8	13.8	13.7	68.2	11.5	61.8	15.0	25.4	23.4	3.7	WSW	1.7	0.0	1.8	b ^o 1a, ☉ ^o 17 ^h 36, ☉ ^o 17 ^h 43, ☉ ^o 18 ^h 40
15	51.2	23.6	30.5	17.0	13.5	14.7	70.0	14.0	55.3	16.4	25.4	23.7	1.0	ENE	1.3	—	1.0	b ^o 1a
16	51.9	21.1	29.2	12.5	16.7	13.6	68.9	11.3	50.0	15.0	25.7	24.0	6.0	WSW,ENE	2.1	20.6	0.8	☉ ^o 12 ^h 19 ^h , ☉ ^o 14 ^h 15, ☉ ^o 19 ^h 20, ☉ ^o 19 ^h 30, [☉ ^o 12 ^h 35
17	53.2	21.4	28.7	15.6	13.1	15.1	78.9	11.1	46.6	14.8	23.8	23.7	2.3	ENE	1.2	5.9	0.7	☉ ^o 14 ^h 55-2 ^h 20
18	49.4	25.6	32.8	18.0	14.8	15.8	66.7	12.7	45.0	17.2	24.8	23.6	3.7	ENE,SSW	1.1	—	0.9	b ^o 1a, ☉ ^o 12 ^h 0 ^h 10-p
19	49.9	22.8	28.0	18.0	10.0	12.4	61.9	13.8	45.2	16.7	25.4	24.0	1.0	WSW,WNW	2.8	0.7	2.3	☉ ^o 12 ^h 45-2 ^h 55
20	55.2	17.8	24.3	13.2	11.1	11.3	77.2	8.0	46.6	12.2	23.8	23.9	5.3	ENE	1.4	0.2	0.8	b ^o a, ☉ ^o 14 ^h 16, ☉ ^o 15 ^h 16, ☉ ^o 15 ^h 22
21	57.1	18.7	24.7	11.8	12.9	9.6	64.8	10.7	45.1	10.5	22.4	23.2	5.7	ENE,ESE	1.2	—	0.7	b ^o 2a
22	57.2	16.9	22.3	12.0	10.3	8.4	58.7	13.7	44.7	10.5	21.9	22.7	2.0	ENE	3.6	—	1.3	b ^o a
23	57.1	17.3	22.2	11.0	11.2	9.3	66.3	7.6	48.3	9.0	21.5	22.3	6.0	ENE	2.7	—	1.0	—
24	55.8	17.3	23.6	11.5	12.1	8.1	57.2	10.5	46.6	9.7	21.3	22.0	4.3	ENE,NNE	2.8	—	1.1	—
25	55.9	18.4	26.0	11.3	14.7	8.1	54.5	11.3	45.3	8.0	21.1	21.7	2.3	NNW,NNE	1.8	—	1.3	—
26	56.1	19.5	28.0	10.5	17.5	9.7	60.8	13.3	44.6	10.0	21.5	21.5	0.7	Var	1.0	—	0.8	b ^o 1a, la 17 ^h 9, 9 ^e slab cutr. de păm.
27	54.0	21.6	29.1	12.7	16.4	10.0	54.8	13.0	49.5	9.6	22.3	21.7	0.3	SSW	1.4	—	1.3	—
28	54.1	21.4	28.8	13.9	14.9	11.1	61.3	6.5	51.0	10.5	22.6	21.9	7.0	ENE,NNE	2.7	—	1.3	—
29	58.4	20.1	28.9	16.5	12.4	10.0	57.4	8.6	47.4	13.6	22.8	22.1	4.3	ENE	2.0	—	1.3	—
30	60.8	19.2	27.0	13.0	14.0	10.0	63.7	8.6	51.0	10.0	21.7	21.9	3.7	ENE	2.1	—	0.9	—
31	59.1	20.4	28.5	11.4	17.1	10.6	63.4	13.3	46.7	8.0	22.3	21.9	0.0	SSW	1.6	—	1.4	b ^o 1a
M.	54.9	21.0	27.8	14.7	13.1	12.1	66.3	34.3	47.6	13.2	23.5	22.9	3.4	ENE	1.9	70.2	34.9	—

Luna August, ultima a anotimpului de vară, a fost caracterizată în general prin un timp frumos și liniștit, însă mai rece ca de obicei, cu toate că în unele zile termometrul a trecut de 300. Temperatura lunară 219.0, este cu 10.3 mai coborâtă decât valoarea normală dedusă din o perioadă de 40 de ani de observațiuni termometrice (1871/1901); totuși în această perioadă se găsește luni August a căror temperatură a fost și mai coborâtă ca acum, excepțională a fost August 1884, cu temperatura mijlocie 18.3. Cea mai caldă lună August a fost aceea a anului 1890 (240.9). Zilele dela 21 la 31 formează perioada cea mai rece a lunii de care ne ocupăm; în ziua de 26 termometrul s'a coborât până la 100.5, valoare ce reprezintă temperatura minimă absolută din cursul acestei luni. Dela 1877 încoace se găsesc o multime de ani în cari termometrul s'a coborât și mai jos în această lună, iar în 1901 a atins cea mai coborâtă valoare minimă, adică 60.8. În ce privește temperatura maximă absolută 320.8, care s'a înregistrat în ziua de 18, ea reprezintă o valoare foarte coborâtă pentru luna aceasta; intrădeavăr dela 1877 se găsesc numai șase ani în care temperatura maximă absolută a fost egală sau și mai coborâtă și anume anii: 1884, 1886, 1893, 1897, 1901 și 1913. În August 1896 a fost cea mai ridicată temperatură maximă, adică 400.8. În total s'au notat 24 zile de vară, adică cu 4 mai puțin ca de obicei. Cantitatea totală de apă 70 mm, este cu 18 mm mai mare decât valoarea normală dedusă din perioada 1864/1910. Din această cantitate 43 mm s'au obținut în 3 zile din decada I-a și 27 mm în alte 3 din decada II-a; în decada III-a n'a plovat deloc. În ziua de 16, timp de jumătate oră a căzut ploaie torențială însoțită de puternice manifestațiuni electrice, de vijelie și de grindină deasă, de mărimea alunelor și chiar mai mare. Vijelia a venit dela NW și a ținut numai 5 minute, însă vântul a atins o iuțeală de 13 metri pe secundă. Grindina a ținut 6 minute, dar u fost în mare cantitate și a produs stricăciuni plantelor, rupând foile și chiar crăcile. Temperatura s'a coborât brusc pe timpul acestei furtuni cu 1195 în 15 minute. Presiunea atmosferică lunară, 755 mm., este cu 1 mm și jumătate mai ridicată decât valoarea normală. Coloana barometrică a avut în cursul acestei luni o variațiune de 14 mm, între 762 mm în ziua de 11 și 758 mm în ziua de 18. În mod normal această variațiune ar trebui să fie de 22 mm. Direcțiunea dominantă a vântului a fost Crivățul (NE), care a suflat în porțiune de 23%. Vânt tare a fost numai în o singură zi, la 16. Umezeala aerului a fost cu 5% mai mare, iar nebulositatea normală. În total am avut în această lună 17 zile senine, 12 noroase și 2 acoperite, pe când în mod normal în August sunt respectiv 19, 9 și 3 asemenea zile. Soarele a strălucit în 23 zile pe o durată totală de 341 ore, adică cu 18 ore mai mult ca de obicei. În 16 zile s'a notat rouă, în 4 tunete și fulgere, iar în ziua de 9 s'a observat curcubeu. În ziua de 26 la 5 h., 9 m., 9 s., p. m. s'a simțit un slab cutremur de pământ, a fost o singură zguduitură verticală care a ținut numai 3 secunde.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA SEPTEMBRIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea atmosferică la 0 ^h în mm.	Temperatura aerului C ^o				Umezeala aerului		Heliograful în ore și zecimi	Insolația maximă C ^o	Radiațiunea minimă C ^o	Temp. solului C ^o		Nebulozitatea 0-40	Vântul		Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adâncime 30 cm, 60 cm.	Direcția dominantă		Viteza în m. pe secundă				
1	754.1	21.2	30.6	14.0	16.6	10.8	65.2	9.4	47.3	12.5	22.9	22.1	4.7	WSW,ENE	3.2	—	1.3	☉ ¹²⁰ h7-21 ^h 15; ☉ ⁰²² h5-22 ^h 15, [23 ^h 10-23 ^h 40
2	57.3	18.9	25.0	14.1	10.9	10.1	66.1	7.6	45.2	12.3	21.8	22.1	6.7	ENE	2.0	7.0	0.8	
3	58.8	16.6	23.2	10.8	12.4	7.9	57.3	10.9	49.4	8.0	20.7	21.7	5.0	ENE	1.9	—	1.1	
4	57.0	17.0	24.5	9.1	15.4	8.1	61.3	13.1	45.0	5.0	20.6	21.3	0.7	ENE,WSW	2.3	—	1.2	
5	51.7	20.0	28.9	10.0	18.9	8.9	55.7	13.0	45.2	7.1	20.9	21.1	0.0	WSW	3.3	—	2.4	
6	59.8	16.5	22.5	10.3	12.2	6.5	49.0	11.2	44.3	6.4	20.9	21.1	4.3	ENE	2.5	—	1.2	☉ ⁰ a
7	65.5	14.1	21.3	8.5	12.8	6.1	52.6	9.8	44.0	4.5	19.6	20.9	3.0	ENE	2.4	—	1.3	
8	63.4	14.3	22.5	6.4	16.1	6.5	58.3	12.7	44.5	4.1	19.2	20.4	0.0	LSE,ENE	1.0	—	0.9	☉ ⁰ a
9	59.0	16.0	25.4	6.2	19.2	6.9	55.8	12.7	50.0	2.1	19.2	20.2	0.0	SSW	1.4	—	1.1	☉ ⁰ a
10	58.4	18.2	27.0	8.4	18.6	8.3	57.9	12.3	49.9	5.1	19.6	20.0	1.0	NNW,ENE	1.1	—	0.9	☉ ⁰ a
11	62.7	17.8	25.0	13.0	12.0	9.2	63.1	10.0	47.0	9.0	20.0	20.1	2.0	ENE,ESE	3.4	—	1.0	
12	56.6	16.6	25.7	7.9	17.8	7.4	57.9	10.7	44.8	4.8	19.3	20.1	5.7	ENE,ESE	2.8	—	1.6	
13	46.9	14.6	18.2	13.4	4.8	10.6	82.5	0.1	26.0	11.4	18.9	20.0	7.7	ENE,WNW	1.7	4.5	0.2	☉ ⁰⁴ h32-5 ^h 5,5 ^h 30-9 ^h 30
14	47.4	14.3	19.5	12.2	7.3	8.5	70.5	5.3	32.9	8.2	17.7	19.4	5.7	WNW	3.0	5.8	0.8	☉ ⁰⁴ h55-8 ^h ,8 ^h 20-8 ^h 40,9 ^h 15-9 ^h 55
15	52.2	15.8	22.7	7.5	15.2	6.7	55.9	9.3	38.0	4.7	16.7	18.8	2.3	WNW,NNW	3.3	—	1.2	
16	57.1	16.0	24.0	7.5	16.5	7.6	58.9	12.5	40.0	4.6	17.5	18.4	0.3	WNW,SW	1.7	—	0.8	
17	56.4	17.7	26.5	8.3	18.2	8.3	60.7	12.4	45.3	5.5	18.1	18.5	0.7	Var.	1.7	—	0.9	☉ ⁰ a
18	50.5	18.2	26.6	9.3	17.3	8.6	59.8	11.4	48.7	6.2	18.8	18.7	0.7	S,SE	1.6	—	0.9	
19	48.8	17.7	24.5	12.0	12.5	9.6	64.8	6.3	44.8	8.2	18.8	19.0	4.7	SE	1.8	—	0.6	
20	45.6	19.7	29.4	11.8	17.6	10.9	70.0	7.6	45.0	8.2	19.4	18.9	7.0	ENE	2.4	4.0	1.0	☉ ¹⁰ 17 ^h 40,☉ ⁰²⁰ h30,20 ^h 55,☉ ⁰ 19 ^h 38
21	51.8	15.0	23.2	8.6	14.6	8.8	71.5	9.9	36.5	7.1	18.6	19.2	0.3	WSW,ENE	1.7	0.5	0.7	
22	52.0	15.0	17.8	12.5	5.3	11.0	88.5	2.2	31.0	9.3	17.6	19.0	9.3	ENE	4.9	0.2	0.2	☉ ⁰⁵ h40-7 ^h ,☉ ⁰ < ⁰²³ h5-24 ^h
23	54.9	16.3	22.3	12.5	9.8	10.8	80.6	4.6	32.1	11.4	17.8	18.5	6.7	Var.	1.4	7.0	0.5	☉ ⁰ < ⁰⁰ h-4 ^h
24	58.6	13.4	16.7	11.5	5.2	8.3	74.7	0.2	28.0	10.1	16.6	18.4	9.7	NE,E	3.5	0.0	0.6	☉ ¹¹ h50-13 ^h 35
25	61.0	11.6	15.7	8.0	7.7	6.2	63.0	7.8	30.1	5.0	15.3	17.6	8.3	ENE	4.7	0.0	1.0	☉ ¹⁹ h35-19 ^h 50
26	59.7	8.8	10.5	7.5	3.0	8.0	93.0	—	14.0	6.8	13.7	17.0	10.0	ENE	3.2	26.6	0.2	☉ ⁰¹ h2 ^h 35,☉ ⁰¹² h35,15 ^h 5,17 ^h 30,19 ^h 20, [21 ^h 45,23 ^h 55
27	56.8	11.3	17.1	8.4	8.7	7.8	79.7	9.7	29.0	7.0	13.9	16.1	2.7	WSW	2.8	0.5	0.4	
28	52.5	11.3	18.2	5.0	13.2	7.3	75.9	8.7	31.0	3.2	13.7	15.8	5.7	WSW	3.2	—	0.8	
29	44.2	10.1	13.3	8.1	5.2	7.2	78.1	0.1	16.0	7.6	13.2	15.7	7.7	WSW	3.7	0.7	0.6	☉ ⁰¹ h1 ^h 35-12 ^h 50
30	52.1	9.5	17.1	3.4	13.7	5.1	60.3	11.2	28.0	1.0	12.4	15.0	2.3	WNW	3.3	—	1.2	☉ ⁰ a
M.	55.1	15.5	22.2	9.5	12.6	8.3	66.3	252.7	38.4	6.9	18.1	19.2	4.2	ENE	2.6	56.8	27.4	

Luna Septembrie 1914 a fost caracterizată în general printr-un timp mai rece ca de obicei, deosebite pronunțată mai ales în ultima decadă. Temperatura lunară, 150.5, este cu 20.1 mai coborâtă decât valoarea normală dedusă din 40 de ani de observațiuni termometrice. Dela 1871 înceace se găsece numai 5 ani în cari luna Septembrie a avut o temperatură mijlocie egală sau mai coborâtă ca acum, și anume anii: 1875 (140.0), 1881 (150.5) 1889 (140.5), 1904 (150.4) și 1912 (140.8). Cea mai călduroasă lună Septembrie, din perioada arătată mai sus, a fost aceea a anului 1892, care a avut drept temperatură lunară 200.2. Dacă studiem mersul zilnic al temperaturii, în luna de care ne ocupăm, vedem că afară de zilele 1, 5, de ultimile patru din decada II-a și de 23, toate au fost mai reci ca de obicei; o perioadă excesiv de rece o formează ultimele 7 zile ale lunii, cari au fost cu 4, 5 și chiar 7 grade mai reci ca în mod normal. Cea mai coborâtă temperatură 30.4, s'a înregistrat în ultima zi a lunii, iar cea mai ridicată 30.6, în prima zi. Dela 1877 înceace termometrul s'a ridicat în cursul acestei luni până la 360.2 în 1890, iar în 1906 s'a coborât până la -10.6. De obicei în luna Septembrie termometrul variază între 250 și 110. Cantitatea totală de apă 57 mm, întrece cu 18 mm valoarea normală dedusă din perioada 1864—1910. Dela 1881 înceace se găsece o mulțime de ani cu luni Septembrie, mult mai ploioase ca aceasta de care ne ocupăm. Exceptional au fost cele din anii 1904, 1909 și 1913, când au căzut respectiv 104, 115 și 169 mm. În total am avut 40 zile de ploaie, din cari una în decada I-a, trei în decada II-a și șase în » III-a. De obicei sunt șapte zile de ploaie în această lună. Presiunea atmosferică lunară 755 mm, a fost normală. Coloana barometrică a oscilat între 766 mm în ziua de 7 și 743 mm la 29. Direcțiunea dominantă a vântului a fost Crivățul (NE), care a suflat în proporțiune de 28.0% din numărul total de observațiuni. În această lună n'a fost nici o zi cu vânt tare, adică în care viteza vântului să atingă 10 metrilor pe secundă. Umezeala aerului, 60.0% a fost normală; de asemenea și gradul de înnoare al cerului. Au fost în această lună 14 zile senine, 40 noroase și 6 acoperite, pe când în mod normal, în luna Septembrie sunt respectiv 16, 40 și 4 asemenea zile. Soarele a strălucit în 29 zile pe o durată totală de 253 ore, adică cu 15 ore mai mult ca în general. În 6 zile s'a notat rouă, iar în 2 seri fulgere îndepărtate.

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA OCTOMVRIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului d'asupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0 ^h în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Holograful în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solului C°		Nebulozitatea 0-10	Vântul		Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adâncime			Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă					
											30 cm.	60 cm.								
1	759.9	9.7	16.9	2.4	14.5	4.8	57.8	11.7	30.4	-0.3	12.6	14.7	0.0	NNW,WNW	2.6	—	0.8	—	—	—
2	54.5	11.5	20.1	3.2	16.9	6.1	66.1	10.9	31.0	1.0	12.5	14.6	3.3	WSW	3.0	—	1.1	—	—	—
3	56.1	6.3	12.5	4.2	8.3	6.8	93.7	—	11.8	2.0	11.8	14.5	7.0	WSW,ENE	2.8	11.0	0.2	—	—	—
4	58.9	7.8	13.5	1.9	11.6	5.9	78.0	10.1	25.8	-0.2	10.3	13.7	3.7	WNW,WSW	2.8	0.4	0.4	—	—	—
5	53.3	11.0	18.4	3.3	15.1	6.8	75.2	3.1	27.2	1.0	10.9	13.3	9.3	WSW	2.2	0.2	0.5	—	—	—
6	54.7	9.1	13.0	5.3	7.2	7.0	84.2	0.2	21.2	4.2	11.6	13.3	7.7	SSW	1.1	—	0.2	—	—	—
7	52.2	7.5	12.5	2.3	10.2	6.9	88.0	1.1	24.1	1.2	10.9	13.3	10.0	WSW	1.6	0.3	0.2	—	—	—
8	51.4	4.7	9.0	3.8	5.2	6.1	91.9	—	9.2	4.0	10.1	13.2	10.0	ENE,WSW	2.5	4.1	0.0	—	—	—
9	50.7	4.9	9.4	0.1	9.3	4.9	75.5	3.0	17.1	-1.2	8.8	12.3	9.0	WSW	3.3	—	0.4	—	—	—
10	51.9	6.2	11.2	0.8	10.4	5.3	76.0	2.9	21.4	-0.9	8.4	11.7	9.3	WSW	2.3	—	0.2	—	—	—
11	55.3	11.2	18.2	4.5	13.7	7.3	77.0	2.9	28.0	2.0	9.7	11.3	8.7	ESE,ENE	2.4	—	0.4	—	—	—
12	57.2	14.2	21.0	8.9	12.1	9.2	78.5	5.4	28.3	6.6	11.7	12.0	5.3	ESE	4.3	—	0.8	—	—	—
13	56.7	12.1	15.0	10.4	4.6	8.2	77.5	0.9	21.2	9.8	12.5	12.7	10.0	ENE	6.3	—	0.4	—	—	—
14	59.7	10.6	14.1	7.9	6.2	7.2	75.1	1.6	24.0	7.2	12.1	12.9	9.3	ENE	4.8	—	0.5	—	—	—
15	63.2	10.0	13.5	7.8	5.7	7.6	81.3	—	18.8	7.2	12.1	13.0	10.0	ENE	1.8	—	0.2	—	—	—
16	62.9	11.2	15.4	8.3	7.1	7.4	75.7	2.3	28.0	5.6	12.1	13.0	9.7	NNW	1.0	—	0.4	—	—	—
17	59.9	10.8	16.8	8.4	8.4	7.0	72.0	4.1	30.1	4.5	12.2	13.0	6.0	NNW	1.1	—	0.3	—	—	—
18	59.4	9.4	17.0	3.5	13.5	6.9	82.8	9.4	26.5	0.0	11.3	13.0	0.7	SE	0.6	—	0.2	—	—	—
19	59.5	10.4	18.7	4.0	14.7	6.8	75.2	10.6	30.6	0.2	11.0	12.6	1.0	NNE,SE	0.7	—	0.1	—	—	—
20	58.6	11.9	19.9	5.0	14.9	7.2	73.8	10.7	30.8	1.1	11.1	12.5	0.0	SE	0.9	—	0.4	—	—	—
21	56.2	11.3	16.9	5.6	11.3	8.4	85.0	1.2	26.0	3.0	11.1	12.4	9.3	ENE	3.2	—	0.2	—	—	—
22	54.7	11.6	13.2	10.8	2.4	9.7	95.0	—	13.8	9.0	11.9	12.5	10.0	ENE	4.7	22.5	0.0	—	—	—
23	55.3	9.2	11.6	8.0	3.6	8.4	93.5	—	12.0	7.5	11.9	12.6	10.0	ENE	7.4	9.5	0.0	—	—	—
24	57.2	8.0	9.6	6.9	2.7	7.3	90.0	—	13.0	6.7	10.4	12.4	10.0	ENE	3.9	9.9	0.0	—	—	—
25	58.6	10.3	16.0	6.8	9.2	7.0	75.7	3.3	23.4	5.8	10.8	12.0	8.7	VAR	0.9	0.4	0.2	—	—	—
26	57.3	9.7	12.5	7.6	4.9	7.5	80.4	—	15.5	4.8	11.3	12.2	8.3	WSW,SW	1.3	—	0.2	—	—	—
27	52.3	9.6	13.8	6.0	7.8	7.7	85.1	1.2	22.1	3.0	10.8	12.1	9.7	WSW	1.9	0.0	0.3	—	—	—
28	51.0	11.0	17.8	7.4	10.4	7.6	79.9	8.3	26.0	4.8	11.3	12.1	2.7	WSW,SW	1.6	0.1	0.4	—	—	—
29	52.1	10.4	18.0	3.0	15.0	8.1	85.7	5.9	25.3	1.7	10.7	12.0	4.7	NE	1.7	—	0.0	—	—	—
30	51.6	12.3	14.4	9.0	5.4	9.9	93.7	—	18.0	6.3	11.6	12.1	10.0	ENE	1.9	0.2	0.1	—	—	—
31	56.8	5.3	13.0	3.8	9.2	6.5	89.3	—	13.0	4.2	11.2	12.3	10.0	ENE	5.6	0.0	0.1	—	—	—
M.	56.1	9.6	14.9	5.5	9.4	7.2	80.9	110.8	22.4	3.6	11.2	12.8	7.2	ENE	2.6	73.6	9.2	—	—	—

Luna Octombrie a fost caracterizată printr-un timp în mare parte închis, mai rece ca de obicei, și prin ploi mărunte și dese în decada I și III-a. Temperatura lunară 90.6, este cu 20.2 mai coborâtă ca normala. O temperatură mijlocie atât de scăzută pentru luna Octombrie are loc foarte rar la București; din perioada de 43 de ani, de când se fac aci observații termometrice, numai în 5 ani această lună a fost mai rece ca acum, și anume: 1871 (90.0), 1877 (90.4), 1881 (80.6), 1906 (90.3) și 1912 (78.8). În mersul zilnic al temperaturii din această lună distingem următoarele perioade: zilele dela 1 la 11 inclusiv formează perioada cea mai rece, în care temperaturile mijlocii zilnice ieră cu 60, 70 și chiar cu 90 de valorile normale corespunzătoare; ziua de 12 a fost mai caldă decât în mod obișnuit, fiind și cea mai caldă ziua zi a lunii; dela 13 la 19 inclusiv a fost o perioadă puțin mai rece ca de obicei; în sfârșit, dela 20 până la finele lunii este perioada cea mai caldă, temperaturile zilnice trecând totuși puțin de valorile normale corespunzătoare. Ziua cea mai friguroasă a lunii a fost la 8, cu toate că temperatura minimă absolută, +00.1, a avut loc a doua zi. Temperatura maximă absolută 21.0, înregistrată în ziua de 12, este excepțional de coborâtă pentru această lună; în adevăr, dela 1877 încoace nu se mai găsește nici o lună Octombrie cu o temperatură maximă atât de scăzută. Limitele extreme în cari a variat temperatura lunii Octombrie în perioada 1877-1914 sunt 330.3 în 1888 și -60.0 în 1886. În luna de care ne ocupăm n'a fost nici o zi de vară (adică cu temperatura mai mare de 25°) și nici o zi de îngheț; în mod normal în această lună sunt 4 zile din prima categorie și 2 zile din a doua. Cantitatea totală, de apă 74 mm, întrece cu 31 mm valoarea normală dedusă din perioada 1884-1910. În ultimii 50 de ani se găsește numai 7 ani în cari luna Octombrie a fost mai ploioasă ca acum, anume: 1876, 1877, 1891, 1887, 1901, 1905 și 1910, cea mai ploioasă fiind însă cea din anul 1905, când s'a măsurat 140 mm de apă. În luna de care ne ocupăm, din 74 mm au căzut 34 mm în 5 zile din decada I-a și 43 mm în 6 zile din decada III-a; prin urmare, au fost în total 11 zile de ploaie, pe când de obicei sunt numai 8 asemenea zile. Cantitatea maximă de apă în timp de 24 ore (23 mm) s'a măsurat în ziua de 22. Presiunea atmosferică lunară, 756 mm, a fost normală. Barometrul a oscilat puțin dela o zi la alta, având o variațiune totală de 43 mm, între 764 mm la 15 ale lunii și 731 mm la 9. Direcțiunea dominantă a vântului a fost NE (Crivățul), care a suflat în proporțiune de 33% din numărul total de observații. În această lună n'a fost nici o zi cu vânt tare, adică în care viteza vântului să atingă 10 metri pe secundă. Umezeala aerului a fost cu 6% mai mare, iar cerul mult mai înnoirat ca de obicei. În ultimii 33 de ani nu se mai găsește nici o altă lună Octombrie în care cerul să fi fost mai înnoirat ca acum. În total am avut: 6 zile senine, 5 nouroase și 20 acoperite; normal în această lună sunt câte 11 zile senine și nouroase și numai 9 acoperite. Soarele n'a strălucit decât 111 ore în 22 zile; de obicei el se arată 169 ore în 28 zile. În 8 zile am avut rouă, în 2 brumă și în 4 ceață. Din cauza împului rece din această lună și mai ales din cauza brumei groase din prima decadă, frunzele arborilor și arbuștilor s'au îngălbenit și au căzut în cea mai mare parte. În ziua de 26, la 4 ore, 59 minute

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE

FĂCUTE LA

OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI

LUNA NOEMVRIE 1914 st. n.

Director: N. COCULESCU

Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

ZILE	Presiunea at- mosferică la 0 în mm.	Temperatura aerului C°				Ume- zeala aerului		Heliograful în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C°	Radiațiunea minimă C°	Temp. solului C°			Nebulositatea 0—10	Vântul		Apa căzută în mm.	Evaporațiunea apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. mm.	Relat. %				Adâncime		Direcția dominantă		Viteza în m. pe secundă				
											30 cm.	60 cm.				0—10			
1	757.9	2.8	3.8	2.1	1.7	5.5	97.0	—	5.3	2.8	8.7	11.9	10.0	ENE	6.1	2.6	0.0	☉ 0 ^h -3 ^h 5, 4 ^h -8 ^h 45, 13 ^h -15 ^h 20, 19 ^h 30-24 ^h	
2	60.1	3.0	4.3	1.3	3.0	5.7	97.5	—	5.3	1.8	7.2	10.9	10.0	ENE	4.5	3.5	0.0	☉ 0 ^h -3 ^h 30, 4 ^h 45-12 ^h 30, 14 ^h -23 ^h	
3	62.1	6.3	9.3	3.8	5.5	6.6	91.7	—	12.2	4.1	7.7	10.2	10.0	ENE	2.6	0.5	0.0	—	
4	57.3	8.7	11.0	6.0	5.0	7.0	82.3	—	12.3	6.1	8.8	10.2	10.0	ESE, SSE	1.8	—	0.2	—	
5	52.1	9.3	12.9	7.0	5.9	6.5	74.9	0.7	21.8	6.7	9.5	10.4	10.0	VAR	1.8	—	0.2	—	
6	58.8	4.2	9.6	1.9	7.7	5.4	81.3	—	9.3	1.8	8.9	10.6	10.0	ENE	7.9	—	0.1	☾ 16 ^h 5-17 ^h , 21 ^h -21 ^h 45	
7	62.7	1.3	3.1	0.0	3.1	3.8	75.1	—	7.4	0.0	6.5	10.1	10.0	ENE	6.1	—	0.5	—	
8	62.6	2.0	7.8	-0.3	8.1	3.9	75.5	1.1	12.0	-3.0	6.4	8.7	5.7	NNE	0.9	—	0.3	—	
9	62.4	2.2	8.0	-4.2	12.2	3.9	76.3	7.9	14.0	-5.7	5.1	8.8	4.7	NNE, WSW	1.3	—	0.0	☾ 1 ^a	
10	61.4	3.1	9.8	-2.3	12.1	4.5	80.2	7.5	15.2	-3.7	5.3	8.3	3.3	WSW	2.3	—	0.3	☾ 0 ^a = 0 ^h 1 a-9 ^h 35	
11	58.6	3.5	8.1	-0.6	8.7	5.1	89.5	0.4	14.9	-2.0	5.1	8.1	4.3	WSW	3.2	—	0.1	☾ 0 ^a	
12	48.9	4.7	11.3	-1.0	12.3	5.2	83.2	7.4	17.3	-2.4	5.3	7.8	2.7	WSW	2.3	—	0.1	☾ 1 ^a	
13	44.2	5.7	10.2	1.0	9.2	5.7	83.3	4.1	17.5	-2.6	5.6	7.8	8.7	ENE	3.4	—	0.2	—	
14	44.7	6.6	8.2	4.9	3.3	6.3	86.3	—	10.8	3.9	6.6	7.9	10.0	ENE	2.6	0.4	0.1	☉ 0 ^h 7 ^h 30-8 ^h 55, 21 ^h 52-22 ^h 30	
15	46.2	7.8	10.0	6.0	4.0	6.9	88.3	—	13.3	5.0	7.5	8.2	10.0	WSW	1.7	0.2	0.2	☉ 0 ^h 21 ^h 20-21 ^h 45	
16	48.5	8.0	10.3	6.1	4.2	7.0	89.4	—	14.5	5.8	8.1	8.6	8.7	NW, ESE	1.0	0.9	0.0	☉ 0 ^h 3 ^h 10-3 ^h 35	
17	46.6	5.2	9.9	0.2	9.7	6.3	93.0	1.0	17.9	-1.0	7.3	8.8	9.3	ENE	2.8	—	0.0	☾ 1 ^a -11 ^h 15, ☉ 0 ^h 22 ^h 30-23 ^h 45	
18	46.1	6.7	7.8	5.2	2.6	5.9	82.4	0.5	9.2	2.1	7.4	8.7	9.7	ENE	5.7	0.6	0.3	☉ 0 ^h 3 ^h 45-4 ^h , 9 ^h 15-9 ^h 45, ☾ 9 ^h 30-9 ^h 35	
19	46.1	6.1	10.4	3.7	6.7	5.6	81.7	2.5	13.0	0.1	7.1	8.6	8.7	WNW, WSW	3.1	—	0.2	☾ 1 ^a	
20	49.5	3.7	7.9	0.6	7.3	4.8	83.8	4.3	15.0	-1.6	6.0	8.4	6.3	WSW	3.3	—	0.1	☾ 1 ^a	
21	57.6	1.2	5.6	-0.1	5.7	4.1	81.2	1.3	8.0	-3.5	5.5	8.0	6.0	ENE	1.6	0.0	0.2	* 6 ^h 55-9 ^h 45	
22	56.5	-0.5	1.0	-2.5	3.5	3.7	84.6	—	4.0	-4.3	4.0	7.5	10.0	ENE	4.2	—	0.0	☾ 1 ^a	
23	54.9	-2.4	0.6	-4.3	4.9	2.6	65.3	—	4.5	-4.2	3.5	6.9	10.0	ENE, ESE	4.0	—	0.3	—	
24	56.5	-5.0	-2.6	-7.9	5.3	2.1	65.5	—	4.7	-7.6	2.0	6.3	9.7	ENE	4.7	—	0.2	—	
25	56.3	0.2	3.1	-3.8	6.9	3.5	75.9	—	4.2	-3.7	1.9	5.6	10.0	ENE	3.2	0.8	0.0	* 0 ^h 7 ^h 45-9 ^h 15, 9 ^h 55-10 ^h 30, * 10 ^h 30-13 ^h 15	
26	57.5	0.4	2.1	-0.9	3.0	3.5	74.0	—	4.5	-2.2	2.7	5.4	9.7	ENE	5.3	—	0.2	☒ pet. a, ☾ 22 ^h 10-22 ^h 50	
27	59.7	-1.3	3.6	-4.2	7.8	2.6	63.3	8.7	9.2	-6.9	2.2	5.3	0.7	ENE	4.5	—	0.1	—	
28	62.6	-2.5	0.0	-4.9	4.9	3.0	76.8	—	3.4	-7.8	1.6	5.0	7.7	SW, SE	1.7	—	0.1	☾ 1 ^a	
29	64.3	-2.8	-1.0	-3.5	2.5	2.7	71.7	—	2.0	-3.6	1.4	4.6	10.0	ENE, SW	1.7	0.0	0.0	* 8 ^h 55-9 ^h 20	
30	67.0	-1.0	4.0	-4.1	8.1	3.1	74.8	8.2	8.8	-6.7	1.4	4.3	0.7	WSW, WNW	3.1	—	0.1	☾ 0 ^a	
M.	55.7	2.9	6.3	0.2	6.2	4.8	80.9	55.6	10.4	-1.1	5.5	8.1	7.9	ENE	3.3	9.5	4.1	—	

Luna Noemvrie a anului acestuia a fost extrem de secetoasă și temperatura ei mijlocie a atins 209, fiind cu 107 sub valoarea dedusă din perioada 1871—1910. Decada II a fost cea mai caldă, având o temperatură mijlocie de 508, pe când prima decadă a avut 403, iar ultima numai —104. În cursul acestei din urmă decade înghețul a fost persistent ziua ca și noaptea în zilele de 23, 24, 25 și 26. Temperatura cea mai coborâtă din cursul lunii a fost —703 în ziua de 24 și cea mai ridicată 1299 la 5.

Caracteristic pentru această lună a fost și valoarea coborâtă a presiunii atmosferice, deși mai tot timpul a predominat regimul anticiclonic din Rusia, ceea ce este normal pentru lunile de iarnă. Cu toate acestea presiunea în multe zile a fost relativ coborâtă, așa că valoarea ei mijlocie a fost numai de 756 mm, fiind cu 1 mm sub valoarea dedusă din perioada 1881—1910.

Acestui regim anticiclonic predominant se datorește pe de o parte temperatura coborâtă din cursul lunii și mai ales din ultima decadă, precum și cantitatea extrem de mică de apă căzută în acest timp. În această lună nu au căzut de cât 10 mm de apă, ceea ce reprezintă cam 210/100 din valoarea mijlocie corespunzătoare perioadei 1864—1910. Această cantitate de ploaie a căzut în 11 zile, dar cea mai mare cantitate s'a adunat în prima decadă, când s'au măsurat 7 mm. La 21, 25 și 29 au căzut fulgi de zăpadă, iar la 26 zăpadă a dat 1 mm de apă, dar s'a topit repede.

Umezeala aerului a fost în mijlociu 790/100, iar nebulositatea 8.

Numărul zilelor acoperite, noroase și senine a fost respectiv de 21, 5 și 4.

Durata de strălucire a soarelui a fost de 56 ore.

Din cauza distribuției presiunii menționată mai sus, vântul predominant a fost cel de NE (crivățul).

OBSERVAȚIUNI METEOROLOGICE
FĂCUTE LA
OBSERVATORUL ASTRONOMIC ȘI METEOROLOGIC DIN BUCUREȘTI
LUNA DECEMBRIE 1914 st. n.
Director: N. COCULESCU.
Înălțimea barometrului deasupra nivelului Mării 82 metri

Z I L E	Presiunea atmosferică la 0 ^o în mm.	Temperatura aerului C ^o				Umezeala aerului		Heliograful în ore și zecimi	Insolațiunea maximă C ^o		Radiațiunea minimă C ^o		Temp. solului C ^o			Vântul		Înălțimea m. pe secundă	Apa căzută în mm.	Evaporația apei în mm.	FENOMENE DIVERSE
		Media	Max.	Min.	Dif.	Abs. în mm.	Relat. în %		Adânc.	Nebulozitatea 0-10	Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă									
													30cm	60cm	Direcția dominantă	Viteza în m. pe secundă					
1	769.3	-1.7	3.9	-6.6	10.5	3.2	82.5	9.0	6.0	-9.3	1.1	4.2	0.0	W,WSW	1.9	—	0.2	— ^a			
2	68.6	-1.9	5.3	-7.1	12.4	3.1	81.3	9.0	7.8	-8.8	0.8	3.9	0.0	WSW	3.2	—	0.0	— ^a			
3	68.4	-4.5	2.0	-7.3	9.3	3.0	93.8	2.5	5.0	-8.1	0.7	3.7	5.7	WSW,WNW	1.5	—	0.2	≡ ¹ V ¹ a-13 ^h 40, V ¹ 13 ^h 40-p,≡ ⁰ 19 ^h 30			
4	65.1	-5.2	-1.4	-7.4	6.0	3.0	97.8	—	0.0	-6.5	0.5	3.5	40.0	WSW	1.4	—	0.0	≡ ¹ V ¹ a-p			
5	61.0	-4.4	-2.3	-6.6	4.3	3.2	98.0	—	1.8	-6.0	0.4	3.3	40.0	WSW	0.6	—	0.0	≡ ⁰ V ¹ a-p			
6	56.5	-4.0	-2.0	-6.0	4.0	3.3	98.0	—	2.0	-5.7	0.4	3.2	40.0	WSW	0.9	—	0.0	≡ ⁰ V ¹ a-p			
7	58.9	0.8	4.8	-4.0	8.8	4.3	92.3	1.8	8.8	-4.0	0.6	3.1	4.7	WSW,WNW	2.4	—	0.0	≡ ⁰ V ¹ a-11 ^h 15			
8	62.3	1.5	9.2	-5.1	14.3	4.1	84.5	5.6	10.8	-6.5	0.7	3.1	4.3	WSW	3.0	—	0.3	≡ ⁰ V ⁰ a-9 ^h 50			
9	60.6	2.8	11.0	-3.2	14.2	4.3	80.5	8.9	13.7	-6.3	1.1	3.1	1.0	WSW,ENE	1.2	—	0.4	≡ ⁰ a,≡ ⁰ a-8 ^h 30			
10	56.9	0.4	3.2	-2.6	5.8	4.6	99.0	—	3.8	-5.8	1.0	3.1	40.0	ENE	1.2	—	0.0	≡ ¹ a-p			
11	53.2	-1.4	2.4	-2.5	4.9	4.2	99.6	—	1.8	-1.8	1.4	3.2	40.0	WNW,WSW	0.7	—	0.0	≡ ¹ a-p			
12	52.7	-2.9	-1.5	-3.7	2.2	3.7	98.0	—	0.0	-3.3	1.1	3.2	40.0	WSW	1.4	—	0.3	≡ ⁰ a-p			
13	53.6	-2.8	-1.2	-4.2	3.0	3.7	98.7	—	1.0	-4.0	0.9	3.1	40.0	WSW,ENE	1.0	—	0.0	≡ ⁰ V ⁰ a-p			
14	53.5	-1.0	0.9	-2.7	3.6	4.1	97.0	—	4.5	-2.4	1.0	3.1	40.0	WSW,SW	1.4	—	0.0	≡ ⁰ V ⁰ a-p			
15	48.9	3.2	8.2	-2.1	10.3	5.5	95.7	1.0	10.4	-4.0	1.6	3.1	40.0	SW,WSW	1.9	0.4	0.0	≡ ⁰ V ⁰ a,⊙ ⁰ 15 ^h 25-15 ^h 50,18 ^h 10-18 ^h 50			
16	49.8	3.8	9.5	0.8	8.7	5.8	93.7	1.4	10.1	-1.3	2.9	3.5	6.7	WSW	4.0	—	0.1	≡ ¹ a-9 ^h 20			
17	56.0	3.7	10.9	-1.3	12.2	4.9	82.4	6.2	16.0	-3.5	2.8	3.9	5.7	WSW	3.0	—	0.3	— ⁰ a			
18	59.3	2.6	8.3	-1.0	9.3	4.7	86.9	1.5	7.3	-3.6	2.6	3.9	5.0	WNW,NE	1.3	—	0.0	≡ ⁰ a,≡ ⁰ a-14 ^h 20			
19	60.6	1.6	3.5	-1.0	4.5	4.7	89.9	—	4.6	-4.0	1.9	3.8	9.0	ENE	2.5	—	0.0	— ¹ a			
20	59.0	2.7	4.6	1.1	3.5	5.1	91.3	—	6.9	1.0	2.7	3.7	40.0	ENE	1.6	1.4	0.1	⊙ ⁰ 2 ^h 55-7 ^h 30,20 ^h 35-24 ^h			
21	59.0	3.5	5.3	2.1	3.2	5.3	92.0	—	7.4	0.5	3.4	4.0	7.3	E	1.2	1.5	0.2	⊙ ⁰ h-2 ^h 45,6 ^h -7 ^h 30			
22	60.0	3.8	9.0	-0.3	9.3	5.1	88.3	4.8	11.8	-3.6	3.0	4.1	4.0	E,ESE	3.1	—	0.1	— ⁰ a,≡ ⁰ a-10 ^h 40			
23	57.5	3.5	4.5	2.5	2.0	5.1	87.4	—	4.0	0.0	3.2	4.2	40.0	ESE,ENE	6.2	0.0	0.2	⊙ ⁰ 8 ^h 50-9 ^h 5			
24	56.7	4.4	6.0	2.7	3.3	6.1	95.8	—	5.7	2.3	3.8	4.3	40.0	ENE	6.0	4.6	0.1	⊙ ⁰ 3 ^h 10,3 ^h 37,4 ^h 45,9 ^h 35,13 ^h 2,15 ^h 45			
25	64.2	1.6	4.4	0.8	3.6	5.1	96.3	—	4.5	0.9	3.8	4.6	40.0	ENE	7.3	4.7	0.0	⊙ ⁰ 1 ^h 20,14 ^h 30,17 ^h ,19 ^h 15,23 ^h 25			
26	69.2	1.6	2.2	0.3	1.9	5.0	96.5	—	3.1	0.3	3.0	4.5	40.0	ENE	5.2	1.8	0.0	⊙ ⁰ h-2 ^h			
27	64.6	1.7	3.2	0.6	2.6	4.8	91.5	—	5.2	0.4	3.0	4.3	40.0	ENE	4.0	—	0.1	—			
28	57.4	1.5	2.9	0.4	2.5	4.9	96.4	—	4.4	0.4	3.0	4.3	40.0	ENE	3.8	1.2	0.1	⊙ ⁰ 1 ^h 30-5 ^h 15			
29	54.3	2.5	4.0	0.7	3.3	5.2	96.2	—	5.0	0.8	3.2	4.3	40.0	E,WSW	0.7	—	0.1	≡ ⁰ a-15 ^h 45			
30	55.3	3.4	6.2	1.4	4.8	5.5	94.0	—	9.0	0.0	3.5	4.4	40.0	WSW,ENE	1.9	0.6	0.0	≡ ⁰ a-1 ^h 40,⊙ ⁰ 19 ^h -24 ^h			
31	57.4	2.0	3.3	1.1	2.2	5.1	95.3	—	4.4	0.2	3.6	4.6	40.0	NE,SE	1.3	4.9	0.0	⊙ ⁰ h-3 ^h ,⊙ ⁰ *7 ^h 35-9 ^h ,11 ^h 40-12 ^h 45			
M.	59.0	0.7	4.2	-1.9	6.1	4.5	92.6	51.7	6.0	-3.0	2.0	3.8	7.8	ENE,WSW	2.5	21.1	2.8				

Ultima luna a anului acestuia a fost excesiv de posomorâtă și umedă, fără ca precipitațiunile să fie abundente. Acest timp a fost determinat mai ales prin regulul de mare presiune din Rusia și depresiunea din marea Mediterană, așa că România, aflându-se între aceste două centre de acțiune ale atmosferei, a suferit alternativ influența lor iar timpul în cursul lui Decembrie 1914 nu a avut nici caracter anticiclonic propriu zis, nici ciclonic ci un amestec din aceste două. Perioada friguroasă dela sfârșitul lunii precedente s'a continuat și în tot timpul primei decade a lui Decembrie, așa că temperatura mijlocie a ei a fost de -101. În ultimele două decade temperatura a crescut continuu, fiind 105 în mijlociu în a doua și 209 în a treia. În definitiv, temperatura mijlocie a lunii a fost 191 față de -008, care reprezintă mijlocia pentru această lună, dedusă din perioada 1871-1900. Cea mai ridicată temperatură s'a înregistrat în ziua de 9, când termometrul a atins 1100 și cea mai coboară în ziua de 4, când s'a notat -70.4. Prima decadă a fost mai friguroasă din cauză că regulul anticiclonic din Rusia a influențat mai mult în cursul acestor zile starea timpului în România; din această cauză și presiunea atmosferică a fost mai ridicată în aceste 10 zile, fiind în mijlociu de 763 mm, pe când în decada a 2-a a atins numai 755 mm și în a 3-a decadă 760, așa că pentru întreaga lună, mijlocia a fost de 759 mm. Aceasta explică pentru ce prima decadă a fost lipsită cu totul de precipitațiuni iar în a doua s'au adunat numai 2 mm de apă, pe când în ultima, când acțiunea depresiunii a fost mai simțitoare, au căzut 19 mm. În total în această lună au căzut 21 mm de apă, ceea ce este o valoare foarte coborâtă, mijlocia pentru această lună, dedusă din perioada 1864-1910 fiind de 42 mm. În același chip se explică și variațiunea celorlalte elemente meteorologice în cursul lui Decembrie 1914. În prima decadă nebulositatea a fost numai 5.6, iar în celelalte două respectiv 8.6 și 9.2. Numărul zilelor senine, noroase și acoperite fiind respectiv 3, 8 și 20. Paralel cu această variație a nebulosității vedem că și durata de strălucire a soarelui a fost în cele 3 decade respectiv 37, 40 și 5 ore, adică în total 52 ore pe când mijlocia pentru această lună, din perioada 1885-1910, este de 68 ore.

Influența celor două centre de acțiune ale atmosferei se constată și în regulul vântului, în cursul acestei luni, vânturile predominante au fost cele de NE și SW, atingând fiecare din ele respectiv 30% și 24% din totalul observațiilor făcute. Calmul reprezintă de asemenea 26% din acest total. Înălțimea vântului exprimată în scara lui Beaufort a fost 0.9 în primele două decade și 2.1 în ultima.

În rezumat, vedem că în prima decadă timpul a avut mai mult un caracter anticiclonic, pe când în ultima, caracterul lui a fost mai mult ciclonic, iar decada a 2-a reprezintă perioada de tranziție dela un tip la celalt.

TABLA DE MATERII PE ANUL 1914

	PAG.
Bulyghin Lydia Freulein Dr. Neues Verfahren über Arsen Bestimmung. (Tese)	195
Bungetzianu D. Quelques conséquences et applications de nos formules relatives à la résonance des liquides	253
Călugăreanu D. Cercetări chimice și fizico-chimice asupra sângelui de Anodontă	285
Coculescu N. Observațiuni astronomico și meteorologice pe lunile : Ianuarie, Februarie și Martie 1914	126
Idem. Observațiuni astronomice și meteorologice pe lunile : Aprilie, Maiu și Iunie 1914	250
Idem. Observațiuni astronomice și meteorologice pe lunile : Iulie, August, Septemvrie, Octom- vrie, Noemvrie și Decemvrie 1914	301
Grasu V. Vasile. Acțiunea vaporilor nitroși asupra metil-dioxi- triazinei	129
Deleano T. N. Dr. L'extraction de la Stahydrine	39
Fintzescou G. Observations biologiques, sur la Mouche à Scie de Rosiers—Hylotoma Rosae—(Hym. Teuthredinidae)	35
Idem. Entomologie.—Observations biologiques sur les Oeufs et les larves d'Hylotoma Rosae (Hym. teuthre dinidae)	279
Losanitsh M. S. Über die Elektrosynthesen im Vacuum (Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad)	3
Montandon L. A. Nouvelles observations sur quelques formes peu connues de la fam. Nepidae et descrip- tions d'espèces nouvelles	118
Idem. Formes peu connues et nouvelles variétés du genre Geocoris	234
Pittard Eugène. Anthropologie de la Roumanie.—Contribu- tion à l'étude anthropologiques des popu- lations de la Debrodja. VIII. Les Tatars . .	43
Statutele Societății chimiștilor din România	244

ANUL XXIII.

IANUARIE—APRILIE 1914

No. 1 și 2.

BULETINUL
SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ ROUMAINE DES SCIENCES

BUCAREST—ROUMANIE

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

APARE SUB DIRECȚIUNEA SECRETARULUI GENERAL ȘI A COMITETULUI DE REDACȚIE

EL CUPRINDE : PROCESELE-VERBALE ALE ȘEDINȚELOR SOCIETĂȚII ȘI MEMORIILE PRESENTATE, CONFERINȚELE FĂCUTE ÎN SÎNUL SOCIETĂȚII, PRECUM ȘI DĂRI DE SEAMĂ RELATIVE LA LUCRĂRILE NOI FĂCUTE ÎN STRĂINĂTATE ; VA CONȚINE DE ASEMENEA BIOGRAFIA OAMENILOR ILUȘTRI ȘI LUCRĂRILE FĂCUTE DE ROMÂNI ÎN STRĂINĂTATE SAU PUBLICITATE ÎN STRĂINĂTATE DESPRE ROMÂNIA

PREȚUL ABONAMENTULUI ANUAL : 25 LEI ÎN ȚARA ȘI STRAINATATE

Prix de l'abonnement annuel : 25 Frs. pour le pays et pour l'étranger

BUCUREȘTI

IMPRIMERIA STATULUI

1914

BIUROUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE

Președinte : D-l Dr. EM. TEODORESCU, Profesor universitar.
Secretar-perpetuu : D-l Dr. C. I. ISTRATI, Profesor universitar.
Secretar al societății : D-l Dr. M. A. MIHAILESCU, Șef de lucrări la Institutul de chimie.
Cassier: D-l I. MICHĂESCU, Contabil la Institutul de chimie.
Bibliotecar și Arhivar: D-l G. PĂTRĂȘCIOIU, Asistent la chimia organică.

Vice-președinți

Secțiunea de științe matematice

D-l D. Bungețeanu
Profesor universitar.

Secțiunea de științe fizico-chimice

D-l Dr. A. Poltzer
Profesor universitar.

Secțiunea de științe naturale

D-l I. Atanasiu
Profesor universitar.

Secretari de ședințe

D-l G. Em. Filipescu
Inginer.

D-l G. A. Damian
Chimist expert.

D-l Dr. I. Popescu-Voitești
Geolog.

Membrii în comitetul de redacție

D-l Dr. D. Emmanuel
Profesor universitar.

D-l Dr. Al. Zaharia
Profesor universitar.

D-l Dr. L. Mrazec
Profesor universitar.

D-l I. Ionescu
Inginer-Șef.

D-l Gr. P. Pfeiffer
Prof. de chim. la șc. de pod. și șos.

D-l Sava Atanasiu
Profesor universitar.

D-l Dr. G. Țițeica
Profesor universitar.

D-l Dr. C. Miculescu
Profesor universitar.

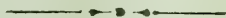
D-l Zaharia Panțu
Institutul botanic.

Comitetul însărcinat cu publicarea Buletinului

D-l Dr. Tr. Lalescu
Profesor universitar.

D-l Dr. I. I. Rădulescu
Chimist-șef la pulberăria arm. Ducești.

D-l I. St. Radian
Profesor.



SUMARUL NUMĂRULUI 1 și 2

	<u>Pag.</u>
Losanitsch M. S. — Über die Elektrothesen im Vacuum (Aus dem I. Chem. Institut der Universität Belgrad)	3
Fintzescou G. — Observations biologiques, sur la Mouche à Scie de Rosiers—Hylotoma Rosae — (Hym. Teuthredinidae)	35
Deleano T. N. Dr. — L'extraction de la Stahydrine	39
Pittard Eugène. — Anthropologie de la Roumanie. — Contribution à l'étude anthropologique des populations de la Dobrodja. VIII. Les Tatars.	43
Montandon L. A. — Nouvelles observations sur quelques formes peu connus de la fam. Nepidae et descriptions d'espèces nouvelles	118
Coculescu N. — Observațiuni astronomice și meteorologice pe lunile: Ianuarie, Fevruarie și Martie 1914	126

Darea de seamă, discursurile și comunicările ce s'au făcut la Congresul și Expozițiunea Asociațiunii române pentru înaintarea și răspândirea științelor, ținut la București în 1903, a apărut de sub tipar.

La volumul acesta, format 4°, de 1710 pagine, precum și la volumul Congresului din 1902, ținut la Iași, având acelaș format și cu 664 pagine, conținând mai multe planșe și clișeuri, au dreptul toți d-nii membrii ai societăților de științe din Iași și București și toți acei cari au publicațiuni în aceste volume.

D-nii membrii din provincie cari doresc a avea aceste volume sunt rugați a se adresa d-lui cassier al Societății de științe, Splaiul General Magheru, 2, București, trimițând suma de 3 lei, prin mandat sau mărci postale.

Pe

apărut
mite cel

•

BULETINUL

SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ ROUMAINE DES SCIENCES

BUCAREST—ROUMANIE

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

APARE SUB DIRECȚIUNEA SECRETARULUI GENERAL ȘI A COMITETULUI DE REDACȚIE

EL CUPRINDE : PROCESELE-VERBALE ALE ȘEDINȚELOR SOCIETĂȚII ȘI MEMORIILE PRESENTATE, CONFERINȚELE FACUTE ÎN SÎNUL SOCIETĂȚII, PRECUM ȘI DĂRI DE SEAMĂ RELATIVE LA LUCRĂRILE NOI FĂCUTE ÎN STRĂINĂTATE ; VA CONȚINE DE ASEMENEA BIOGRAFIA OAMENILOR ILUȘTRI ȘI LUCRĂRILE FĂCUTE DE ROMÂNI ÎN STRĂINĂTATE SAU PUBLICITATE ÎN STRĂINĂTATE DESPRE ROMÂNIA

PREȚUL ABONAMENTULUI ANUAL : 25 LEI ÎN ȚARA ȘI STRĂINĂTATE

Prix de l'abonnement annuel : 25 Frs. pour le pays et pour l'étranger

BUCUREȘTI

IMPRIMERIA STATULUI

1914

BIUROUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE

Președinte : D-l Dr. EM. TEODORESCU, Profesor universitar.
Secretar-perpetuu : D-l Dr. C. I. ISTRATI, Profesor universitar.
Secretar al societății : D-l Dr. M. A. MIHAILESCU, Șef de lucrări la Institutul de chimie.
Cassier : D-l I. MICHĂESCU, Contabil la Institutul de chimie.
Bibliotecar și Arhivar : D-l G. PĂTRĂȘCIOIU, Asistent la chimia organică.

Vice-președinți

Secțiunea de științe matematice

D-l D. Bungețeanu
Profesor universitar.

Secțiunea de științe fizico-chimice

D-l Dr. A. Poltzer
Profesor universitar.

Secțiunea de științe naturale

D-l I. Atanasiu
Profesor universitar.

Secretari de ședințe

D-l G. Em. Filipescu
Inginer.

D-l G. A. Damian
Chimist expert.

D-l Dr. I. Popescu-Voitești
Geolog.

Membrii în comitetul de redacție

D-l Dr. D. Emmanuel
Profesor universitar.

D-l Dr. Al. Zaharia
Profesor universitar.

D-l Dr. L. Mrazec
Profesor universitar.

D-l I. Ionescu
Inginer-Șef.

D-l Gr. P. Pfeiffer
Prof. de chim. la șc. de pod. și șos.

D-l Sava Atanasiu
Profesor universitar.

D-l Dr. G. Țițeica
Profesor universitar.

D-l Dr. C. Miculescu
Profesor universitar.

D-l Zaharia Panțu
Institutul botanic.

Comitetul însărcinat cu publicarea Buletinului

D-l Dr. Tr. Lalescu
Profesor universitar.

D-l Dr. I. I. Rădulescu
Chimist-șef la pulberăria arm. Unadești.

D-l I. St. Radian
Profesor.



SUMARUL NUMĂRULUI 3 și 4

Pag.

Crasu V. Vasile. — Acțiunea vaporilor nitroși asupra metil-dioxi-triazinei	129
Bulyghin Lydia Freulein Dr. — Neues Verfahren	195
Montandon L. A. — Formes peu connues et nouvelles variétés du genre <i>Geocoris</i> . . .	234
Statutele Societății chimiștilor din România	244
Coculescu N. — Observațiuni astronomice și meteorologice pe lunile: Aprilie, Maiu și Iunie 1914	250

Darea de seamă, discursurile și comunicările ce s'au făcut la Congresul și Expozițiunea Asociațiunii române pentru înaintarea și răspândirea științelor, ținut la București în 1903, a apărut de sub tipar.

La volumul acesta, format 4°, de 1710 pagine, precum și la volumul Congresului din 1902, ținut la Iași, având același format și cu 664 pagine, conținând mai multe planșe și clișeuri, au dreptul toți d-nii membrii ai societăților de științe din Iași și București și toți acei cari au publicațiuni în aceste volume.

D-nii membrii din provincie cari doresc a avea aceste volume sunt rugați a se adresa d-lui cassier al Societății de științe, Splaiul Genèral Magheru, 2, București, trimițând suma de 3 lei, prin mandat sau mărci postale, pentru transport.

Pentru particulari, volumul I (1902) costă 7 lei.

» » » II (1903) » 10 »

Totodată, mai facem cunoscut d-lor membrii că a apărut și diploma de membru al Societății, care se trimite celor cari doresc să o aibă, plătind suma de 5 lei.

BULETINUL
SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ ROUMAINE DES SCIENCES
BUCAREST—ROUMANIE

SPLAIUL GENERAL MAGHERU 2

APARE SUB DIRECȚIUNEA SECRETARULUI GENERAL ȘI A COMITETULUI DE REDACȚIE

EL CUPRINDE : PROCESELE-VERBALE ALE ȘEDINȚELOR SOCIETĂȚII ȘI MEMORIILE PRESENTATE, CONFERINȚELE FĂCUTE ÎN SÎNUL SOCIETĂȚII, PRECUM ȘI DARI DE SEAMĂ RELATIVE LA LUCRĂRILE NOI FĂCUTE ÎN STRĂINĂTATE ; VA CONȚINE DE ASEMENEA BIOGRAFIA OAMENILOR ILUȘTRI ȘI LUCRĂRILE FĂCUTE DE ROMÂNI ÎN STRĂINĂTATE SAU PUBLICITATE ÎN STRĂINĂTATE DESPRE ROMÂNIA

PREȚUL ABONAMENTULUI ANUAL : 25 LEI ÎN ȚARA ȘI STRAINATATE

Prix de l'abonnement annuel : 25 Frs. pour le pays et pour l'étranger

BUCUREȘTI

IMPRIMERIA STATULUI

1915

BIUROUL SOCIETĂȚII ROMÂNE DE ȘTIINȚE

Președinte : D-l Dr. EM. TEODORESCU, Profesor universitar.
Secretar-perpetuu : D-l Dr. C. I. ISTRATI, Profesor universitar.
Secretar al societății : D-l Dr. M. A. MIHAILESCU, Șef de lucrări la Institutul de chimie.
Cassier : D-l I. MICHĂESCU, Contabil la Institutul de chimie.
Bibliotecar și Arhivar : D-l G. PĂTRĂȘCIOIU, Asistent la chimia organică.

Vice-președinți

Secțiunea de științe matematice

D-l D. Bungeanu
Profesor universitar.

Secțiunea de științe fizico-chimice

D-l Dr. A. Poltzer
Profesor universitar.

Secțiunea de științe naturale

D-l I. Atanasiu
Profesor universitar.

Secretari de ședințe

D-l G. Em. Filipescu
Inginer.

D-l G. A. Damian
Chimist expert.

D-l Dr. I. Popescu-Voitești
Geolog.

Membrii în comitetul de redacție

D-l Dr. D. Emmanuel
Profesor universitar.

D-l Dr. Al. Zaharia
Profesor universitar.

D-l Dr. L. Mrazec
Profesor universitar.

D-l I. Ionescu
Inginer-Șef.

D-l Gr. P. Pfeiffer
Prof. de chim. la șc. de pod. și șos.

D-l Sava Atanasiu
Profesor universitar.

D-l Dr. G. Țițeica
Profesor universitar.

D-l Dr. C. Miculescu
Profesor universitar.

D-l Zaharia Panțu
Institutul botanic.

Comitetul însărcinat cu publicarea Buletinului

D-l Dr. Tr. Lalescu
Profesor universitar.

D-l Dr. I. I. Rădulescu
Chimist-șef la pulberăria arm. Dudașii.

D-l I. St. Radian
Profesor.



SUMARUL NUMĂRULUI 5 și 6

	Pag.
Bungetzianu D. — Quelques conséquences et applications de nos formules relatives à la résonance des liquides	253
Fintzescu N. G. — Entomologie. — Observations biologiques sur les Oeufs et les larves d'Hylotoma Rosae (Hym. tenthr. dinidae)	279
Călugăreanu D. — Cercetări chimice și fizico-chimice asupra sângelui de Anodontă . .	285
Coculescu N. — Observațiuni astronomice și meteorologice pe lunile: Iulie, August, Sep- temvrie, Octomvrie, Noemvrie și Decemvrie 1914.	301

Darea de seamă, discursurile și comunicările ce s'au făcut la Congresul și Expozițiunea Asociațiunii române pentru înaintarea și răspândirea științelor, ținut la București în 1903, a apărut de sub tipar.

La volumul acesta, format 4°, de 1710 pagine, precum și la volumul Congresului din 1902, ținut la Iași, având acelaș format și cu 664 pagine, conținând mai multe planșe și clișeuri, au dreptul toți d-nii membrii ai societăților de științe din Iași și București și toți acei cari au publicațiuni în aceste volume.

D-nii membrii din provincie cari doresc a avea aceste volume sunt rugați a se adresa d-lui cassier al Societății de științe, Splaiul General Magheru, 2, București, trimițând suma de 3 lei, prin mandat sau mărci postale, pentru transport.

Pentru particulari, volumul I (1902) costă 7 lei.

» » » II (1903) » 10 »

Totodată, mai facem cunoscut d-lor membrii că a apărut și diploma de membru al Societății, care se trimite celor cari doresc să o aibă, plătind suma de 5 lei.





AMNH LIBRARY



100125079